



52

Deutsche Kl.:

12 o, 25

12 q, 24

45 I, 9/24

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 326 077

Aktenzeichen: P 23 26 077.7

Anmeldetag: 18. Mai 1973

Offenlegungstag: 3. Januar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

25. 5. 72

25. 5. 72

30. 6. 72

21. 12. 72

30. 4. 73

33

Land:

Großbritannien

31

Aktenzeichen:

24809-72

24810-72

30838-72

59184-72

20539-73

54

Bezeichnung:

Insektizide auf der Grundlage von Pyrethrinderivaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

National Research Development Corp., London

Vertreter gem. § 16 PatG.

Miehe, M., Dipl.-Chem., Patentanwalt, 1000 Berlin

72

Als Erfinder benannt:

Elliott, Michael, Harpenden, Hertfordshire;
 Janes, Norman Frank, Luton, Bedfordshire;
 Pulman, David Allen, Harpenden, Hertfordshire (Großbritannien)

ORIGINAL INSPECTED

BEST AVAILABLE COPY

2326077

A/20982

GB/03/2086

NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT
CORPORATION

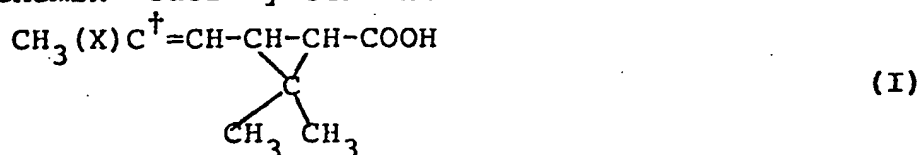
66 - 74 Victoria Street, London, S.W.1. England

Insektizide auf der Grundlage von Pyrethrinderivaten

Die Erfindung betrifft Insektizide und insbesondere synthetische Insektizide des Pyrethrintyps, deren Herstellung, dieselben enthaltende Zusammensetzungen und die insektizide Anwendung der Verbindungen und Zusammensetzungen.

Seit vielen Jahren wird auf dem Gebiet synthetischer Analoger der Pyrethrine Forschung betrieben zwecks Auffinden synthetischer Ersatzstoffe, die vergleichsweise zu den natürlichen Produkten überlegene Eigenschaften besitzen. In idealer Weise sollten synthetische Analoge der natürlich auftretenden Pyrethrine einen guten Vergleich aushalten oder überlegen sein den natürlichen Produkten bezüglich des Toxizitätswertes gegenüber Insekten und Säugetieren, dem insektiziden Spektrum und Ausrottungseigenschaften und sollten weiterhin leicht herstellbar sein.

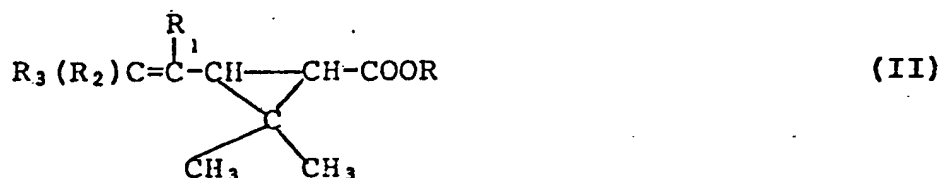
Seit der Feststellung, daß die natürlich auftretenden Pyrethrine Ester bestimmter substituierter Cyclopropan-carbonsäuren und substituierte Cyclopentenolone sind, ist die Suche nach synthetischen Analogen anfänglich auf das Modifizieren des "Alkohol"-Teils des Estermoleküls und später auf das Modifizieren des "Säure"-Teils des Estermoleküls, oder, in einigen Fällen, auf das Modifizieren beider Teile des Estermoleküls gerichtet worden. Die natürlich auftretenden Ester sind die Ester der Chrysanthemin- oder Pyrethrinsäuren der Formel



wobei X eine Methylgruppe (Chrysantheminsäure) oder eine Carbomethoxygruppe (Pyrethrinsäure) darstellt. Bei diesen Säuren dürften die Substituenten an dem mit Kreuzchen versehenen Kohlenstoffatom bei dem Entgiftungsvorgang der Pyrethrininsektizide in dem Insekt eine Rolle spielen.

Es wurde nun gefunden, daß ein hoher Wert insektizider Aktivität und eine besonders wertvolle Kombination an Toxizität- und Ausrottungseigenschaften erhalten werden kann bei Estern der 2,2-Dimethyl-3-alkenylcyclopropan-carbonsäure, bei denen die Substitution an der 3-Alkenyl-seitenkette sich von derjenigen aller zuvor bekannten pyrethrinartigen Ester unterscheidet.

Erfindungsgemäß werden somit Ester der allgemeinen Formel

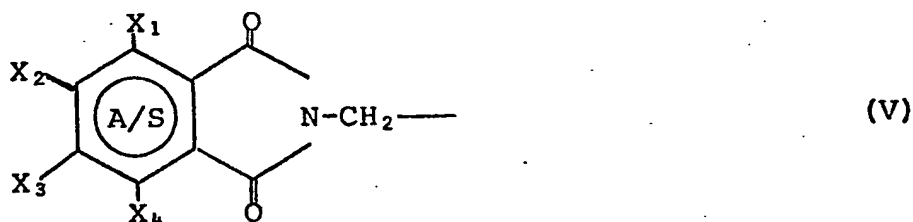


geschaffen, in der R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R_2 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom oder Alkylgruppe, R_3 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, Alkylgruppe (die unterschiedlich gegenüber R_2 dann ist,

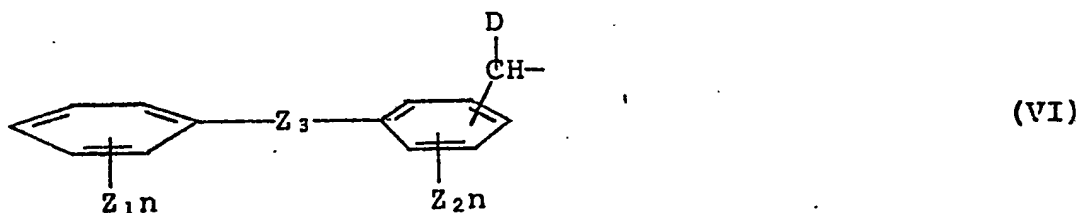
wenn R_2 eine Alkylgruppe darstellt) oder Carboalkoxygruppe ist, die wenigstens zwei Kohlenstoffatome in dem Alkoxyrest aufweist wenn R_2 eine Methylgruppe oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem dieselben verknüpft sind, einen Cycloalkylenring darstellt, der wenigstens eine endocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist; unter der Voraussetzung, daß (a) R_2 und R_3 jeweils lediglich ein Wasserstoffatom sind wenn R_1 eine Methylgruppe ist und (b) R_3 wenigstens zwei Kohlenstoffatome aufweist wenn R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom sind; und R_4 ist (a) ein Wasserstoffatom (oder ein Salz oder Säurehalogenidderivat der Säure) oder eine Alkylgruppe ist, oder (b) eine Gruppe der Formel



oder



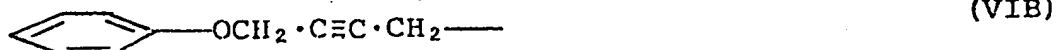
oder



oder



oder



ist, wobei Z darstellt -O-, -S-, -CH₂ oder -CO-, Y darstellt ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder eine Aryl- oder Furylgruppe, die in dem Ring nicht substituiert oder durch eine oder mehrere Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- oder Halogengruppen substituiert ist, R₇ und R₈, die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe sind, R₉ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R₁₀ und R₁₁, die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe sind, R₁₂ ein organischer Rest mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ungesättigtheit in einer α-Stellung gegenüber der CH₂-Gruppe, mit der R₁₂ verknüpft ist, aufweist, das A/S ein aromatischer Ring oder ein Dihydro- oder Tetrahydroanaloges desselben ist, x₁, x₂, x₃ und x₄, die gleich oder unterschiedlich sein können, sind jeweils ein Wasserstoffatom, Chloratom oder eine Methylgruppe, Z₃ ist -CH₂- oder -O- oder -S- oder -CO-, D ist H, CN oder -C≡CH, Z₁ und Z₂, die gleich oder unterschiedlich sein können, sind jeweils ein Chloratom oder eine Methylgruppe und n = 0, 1 oder 2, unter der Voraussetzung, daß R kein Wasserstoffatom (oder ein Säurechloridderivat der Säure) oder eine Äthyl- oder Allethronylgruppe ist wenn R₁ Wasserstoff ist, R₂ und R₃ jeweils Chlor darstellen und die Verbindung racemisch ist.

Die erfindungsgemäßen Ester, bei denen R eine Gruppe der Formel III, IV, V, VI, VIA oder VIB ist, stellen insektizide Ester mit einer wertvollen Kombination an Toxizität und Ausrottungseigenschaften dar. Der Wert der insektiziden Aktivität der neuen Verbindungen ist überraschend hoch, die 5-Benzyl-3-furylmethylester von (+)-trans-3-(But-1-enyl)- und 3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure belaufen sich auf etwa das 1,7, bzw. 2,5-fache an Toxizität gegenüber Hausfliegen als dies der Fall ist bezüglich des entsprechenden (+)-trans-Chrysanthemates.

Die erfindungsgemäßen Ester, bei denen R eine Alkylgruppe darstellt, sind nicht insektizid, sondern zweckmäßige Zwischenprodukte zum Herstellen der insektiziden Ester, z.B. vermittels Umesterung. Wie weiter unten im einzelnen erläutert, können die erfindungsgemäßen neuen Alkylester in dieser Form vermittels einer Wittig-Synthese hergestellt werden, und es ist nicht erforderlich, die Alkylester in die freie Carbonsäure umzuwandeln, um so die erfindungsgemäßen insektiziden Ester herzustellen. Gegebenenfalls können die Alkylester in die freie Carbonsäure z.B. vermittels Hydrolyse der Ester unter Ausbilden eines Salzes und sodann Ansäuern des Salzes umgewandelt werden.

Die erfindungsgemäßen Ester, bei denen R eine Alkylgruppe und R₂ eine Carboalkoxygruppe ist, sind als Zwischenprodukte zum Herstellen der insektiziden Ester geeignet, die durch Säurekatalyse, z.B. unter Anwenden von Toluol-4-sulphonsäure in Benzol, in die entsprechende freie Carbonsäure umgewandelt werden können, ohne daß die Carboalkoxygruppe R₂ hierdurch beeinflußt wird. Wie weiter unten im einzelnen erläutert, werden die erfindungsgemäßen neuen Alkylester in dieser Form vermittels einer Wittig-Synthese hergestellt, und es ist erforderlich, den Alkylester in die freie Carbonsäure umzuwandeln, um so die erfindungsgemäßen insektiziden Ester herzustellen. Dies wird am besten erzielt in selektiver Weise unter Anwenden von t-Butylester (R = t-Butyl). Gegebenenfalls kann jedoch ein t-Butyl- oder andere Alkylester in die freie Carbonsäure umgewandelt werden vermittels teilweiser Verseifung, jedoch ist es schwierig die Verseifung der Carboalkoxygruppe R₂ gleichzeitig zu verhindern.

Die erfindungsgemäßen insektiziden Ester können strukturell als Ester einer 3-substituierten 2,2-Dimethylcyclopropan-Carbonsäure und eines Alkohols wie z.B. Benzylalkohol,

einem Furylmethylalkohol, einem Cyclopentenolon oder einem α -Cyan-, oder α -Äthynylbenzyl- oder α -Cyan- oder α -Äthynyl-furylmethylalkohol, betrachtet werden. Wenn auch die Ester in zweckmäßiger Weise strukturell in dieser Weise beschrieben werden können, versteht es sich und wird weiter unten im einzelnen erläutert, daß die Ester vermittels anderer Verfahren als der Veresterung der Säure mit dem Alkohol hergestellt werden können, und in der Praxis ist dies auch normalerweise der Fall.

Was die verschiedenen Bedeutungen für R_1 , R_2 und R_3 anbelangt, ist es bevorzugt, daß diese Gruppen, wenn sie Alkyl-, oder Alkoxygruppen darstellen, bis zu 6 Kohlenstoffatomen und spezieller bis zu 3 Kohlenstoffatomen enthalten, wobei die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Methoxy-, Äthoxy- und Propoxygruppen von besonderem Interesse sind. Wenn R_2 und/oder R_3 ein Halogenatom darstellen, handelt es sich bevorzugt um Fluor, Chlor oder Brom. Wenn R_2 und R_3 jeweils ein Halogenatom sind, handelt es sich vorzugsweise, jedoch nicht notwendigerweise um das gleiche Halogenatom.

Die erfindungsgemäßen Ester fallen strukturell gesehen in verschiedene Unterklassen, im wesentlichen in Abhängigkeit von der Art des Substituenten R_2 und R_3 . Eine Unterklasse von besonderem Interesse sind diejenigen Verbindungen, bei denen R_1 und R_3 jeweils ein Wasserstoffatom darstellen, sowie R_2 eine Alkylgruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoffatomen ist. Es wurde nun gefunden, daß in dieser Unterklasse die höchste Toxizität gegenüber Hausfliegen und Senfkäfer (mustard beetle) bei den 5-Benzyl-3-furylmethylestern der 3- β -Alkyl-vinyl-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure dann vorliegt, wenn die Alkylgruppe die Äthylgruppe ist.

Weitere Unterklassen von besonderem Interesse sind diejenigen Ester, bei denen R_1 und R_3 jeweils Wasserstoff und R_2 Chlor oder Brom ist, sowie diejenigen Verbindungen, bei

denen R_1 die Methylgruppe und R_2 ein Wasserstoffatom und R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen ist, wie die Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppe.

Alle diese Unterklassen der Ester sind diejenigen, bei denen das Kohlenstoffatom in der β -Stellung in dem 3-Substituenten direkt an wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist. Eine weitere Unterklasse der erfindungsgemäßen Ester ist eine derartige, bei der die Substitution an dem mit Kreuzchen versehenen Kohlenstoffatom sich von derjenigen aller vorangegangener Verbindungen dadurch unterscheidet, daß es eine unsymmetrische Dialkylsubstitution ist, und bezüglich dieser Verbindungsklasse sind diejenigen Verbindungen von Interesse, bei denen eine der Gruppen von R_2 und R_3 die Methylgruppe und die andere die Äthylgruppe ist. Wenn R_2 und R_3 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem dieselben verknüpft sind, eine cyclische Gruppe bilden, ist es bevorzugt, daß der Ring 5 Kohlenstoffatome und 1 oder 2 endocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweist.

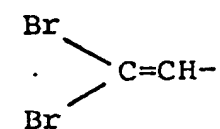
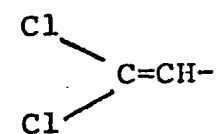
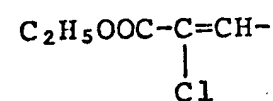
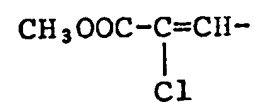
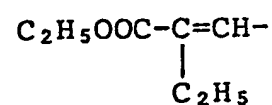
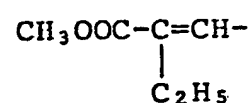
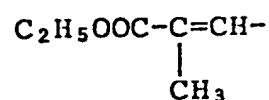
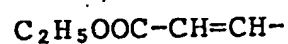
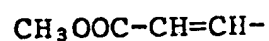
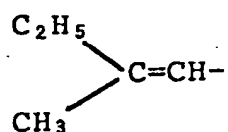
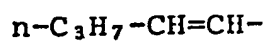
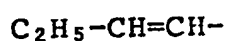
Eine weitere Unterklasse von besonderem Interesse sind diejenigen Verbindungen, bei denen R_3 ein Wasserstoffatom und R_2 eine Carboalkoxygruppe ist. Diese Ester sind Ester eines Demethylpyrethrinsäureanalogen, das nicht den Methylsubstituenten an dem β -Kohlenstoffatom des 3-Substituenten aufweist. Eine weitere Unterklasse von erheblicher Bedeutung betrifft diejenigen Ester, bei denen R_3 die Methylgruppe und R_2 eine Carboalkoxygruppe ist, wobei der Alkoxyrest wenigstens 2 Kohlenstoffatome aufweist. Diese Ester sind Ester von Parethrinsäureanalogen, die nicht den Carbomethoxysubstituenten an dem β -Kohlenstoffatom des 3-Substituenten aufweisen.

Weitere Unterklassen von besonderem Interesse sind diejenigen Ester, bei denen R_3 eine Alkylgruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoffatomen darstellt, und auch diese Ester sind Ester eines Pyrethrinsäurehomologen, das nicht den Methylsubstituenten an dem mit dem Kreuzchen versehenen Kohlenstoffatom nach Formel I aufweist. Bei diesen Estern kann R_2 die Carbomethoxygruppe (die in der Pyrethrinsäure vorliegt) oder ein höheres Homologes derselben sein.

Die aktivsten der insektiziden erfindungsgemäßen Ester sind diejenigen, bei denen R_1 ein Wasserstoffatom und R_2 und R_3 jeweils ein Halogenatom ist, und die 5-Benzyl-3-furylmethylester der verschiedenen isomeren 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäuren sind bis zum 2,5-fachen toxischer gegenüber Hausfliegen als der entsprechende Ester der (+)-trans-Chrysantheminsäure, die selber 50-mal toxischer gegenüber normalen Hausfliegen als das natürliche Pyrethrin I ist. Ester dieser 3-Dihalogenvinylsäuren sind ebenfalls von besonderem Wert aufgrund deren höherer Lichtstabilität als die entsprechenden Chrysanthemate.

Eine weitere halogenierte Unterklasse von Interesse stellen diejenigen Ester dar, bei denen R_1 ein Wasserstoffatom, R_2 ein Chloratom und R_3 die Carboalkoxygruppe ist. Der Säurerest in diesen Estern ist analog zu der Pyrethrinsäure, wo der Methylsubstituent an dem β -Kohlenstoffatom des 3-Substituenten durch ein Halogenatom ausgetauscht ist, sowie Homologen dieser Säuren, bei denen die Carbomethoxygruppe durch eine Carboalkoxygruppe mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen ausgetauscht ist. Das Halogenatom ist vorzugsweise Chlor oder Brom, und die Carboalkoxygruppe ist vorzugsweise die Carbomethoxy-, Carboäthoxy- oder Carbo-n-propoxygruppe.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Estern gehören diejenigen, die strukturelle Ester der 2,2-Dimethyl-3-substituierten Cyclopropan-carbonsäure sind, wobei der 3-Substituent wie folgt definiert ist:



Wenn die erfindungsgemäßen Ester Alkylester sind, ist es bevorzugt, daß die Alkylgruppe bis zu 6 Kohlenstoffatome

enthält, und es wurde gefunden, daß die Methyl-, Äthyl-tertiären Butylester zu denjenigen gehören, die leicht vermittels erfindungsgemäßer synthetischer Verfahren hergestellt werden können.

Wenn der Ester strukturell von einem Furylmethylalkohol abgeleitet ist, ist es bevorzugt, daß der Furylmethylalkohol einer der 3-Furylmethylalkohole ist, wie in der GB-PS 1 168 798 beschrieben. Bezüglich der Furylmethylalkohole und insbesondere der 3-Furylmethylalkohole, ist es bevorzugt, daß R_7 und R_8 jeweils ein Wasserstoffatom oder Gruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen sind, insbesondere eine Methylgruppe, und daß Y eine Phenylgruppe darstellt, die in dem Ring nichtsubstituiert oder durch eine Gruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, z.B. eine Methyl- oder Methoxygruppe, oder durch Chlor, und Z=CH und D=H substituiert ist. Analoge dieser Verbindungen, bei denen Z=O, -S- oder =CO und D=CN oder -C≡CH ist, können ebenfalls angewandt werden. Andere interessante Verbindungen sind diejenigen, bei denen Y ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, z.B. eine Vinyl-, eine Alkadienylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkynylgruppe, z.B. Propargylgruppe, oder eine Furylgruppe ist.

Spezifische Alkohole dieser Kategorie, von denen die erfindungsgemäßen Ester strukturell ableitbar sind, sind unter anderem 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol, 5-Benzyl-2-methyl-3-furylmethylalkohol, 5-Benzylfurfurylalkohol, 4-Benzyl-5-methyl-furfurylalkohol, 5-p-Xylylfurfurylalkohol, 2,4,5-Trimethyl-3-furylmethylalkohol, 4,5-Dimethylfurfurylalkohol, 5-Phenoxy- und 5-Benzoyl-3-furylmethylalkohol und α-Cyan- und α-Äthynyl-5-benzyl-5-benzoyl- und 5-Phenoxy-3-furylmethylalkohol.

Die Cyclopentenolone aus denen die erfindungsgemäßen Ester strukturell ableitbar sind, sind diejenigen, die in der 3-Stellung nichtsubstituiert sind oder diejenigen, die in der 3-Stellung durch eine Methylgruppe substituiert sind ($R_9 = H$ oder CH_3).

Die in der 3-Stellung nichtsubstituierten Cyclopentenolone sind in der GB-PS 1 305 025 beschrieben. Einige dieser Alkohole sind die 3-Demethylanaloge der Alkohole, aus denen die natürlich auftretenden Pyrethrine abgeleitet sind.

Erfindungsgemäß ist bevorzugt, daß R_{10} und R_{11} jeweils ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe und R_{12} eine Arylgruppe wie eine Phenylgruppe oder eine Phenylgruppe ist, die durch ein Halogenatom oder Alkyl- oder Alkoxy substituenten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. die Toly-, Xylyl-, p-Chlorphenyl- oder p-Methoxyphenylgruppe substituiert ist. R_{12} kann auch eine 2- oder 3-Furylgruppe oder eine Alkenylgruppe wie die Vinyl-, Prop-1-enyl- oder Buta-1,3-dienylgruppe sein.

Soweit die erfindungsgemäßen Ester strukturell von den Cyclopentenolonen ableitbar sind, die in der 3-Stellung durch die Methylgruppe substituiert sind ($R_9 = Methyl$), können die Ester von Allethrolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = Vinyl$), Pyrethrolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = Buta-1,3-dienyl$), Cinerolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = Prop-1-enyl$), Jasmolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = But-1-enyl$) oder Furethrolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = 2-Furyl$) abgeleitet werden.

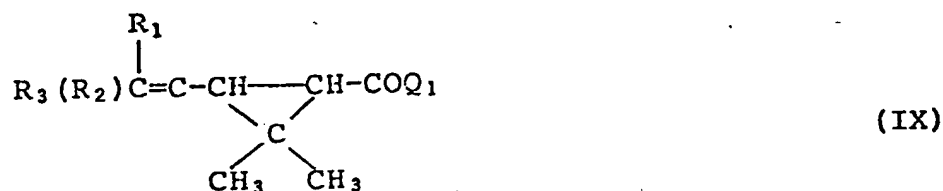
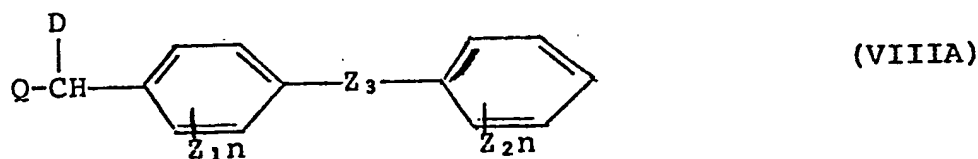
Wenn die erfindungsgemäßen Ester Phthalimidomethylester sind, bei denen R der Formel V entspricht, können dieselben Phthalimido-, Dihydrophthalimido- oder Tetrahydrophthalimidomethylester sein, wobei der Phthalimido-, Dihydrophthalimido- oder Tetrahydrophthalimido- Rest einer ist, der in den GB-PSen 985 006, 1 052 119 oder 1 058 309 beschrieben ist. Von besonderem Interesse sind die 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethylester.

Wenn die erfindungsgemäßen Ester diejenigen sind, wo R der Formel VI entspricht, ist es bevorzugt, daß dieselben die 3-Benzylbenzylester, 3-Benzoylbenzylester oder 3-Phenoxybenzylester sind, wenn auch jeder der Ringe durch bis zu 3 Chlor- und/oder Methylgruppen substituiert sein kann. Weitere Ester von besonderem Interesse wo R der Formel VI entspricht, sind diejenigen, bei denen Z₃ gleich -O- oder -CH₂ und D gleich -CN oder -C≡CH ist, z.B. Ester des α-Cyan- oder α-Äthynyl-3-phenoxybenzylalkohols und α-Cyan- oder α-Äthynyl-3-benzyl- und 3-Benzoylalkohol.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen geometrische und optische Isomerie und können somit in optisch aktiven Formen hergestellt werden, die sodann miteinander vermischt werden, oder die Herstellung kann als racemische Gemische erfolgen, die sodann in die optisch aktiven Formen zerlegt werden können. Weiterhin können optisch aktive Formen oder racemische Gemische in die einzelnen geometrischen Isomeren getrennt werden. Zusätzlich zu der geometrischen Isomerie, die sich aufgrund der Konfiguration der Substituenten an dem Cyclopropanring in Beziehung zueinander und dem Ring ergibt, liegt ebenfalls die Möglichkeit einer geometrischen Isomerie in der Seitenkette an der Stellung 3 dann vor, wenn R₁, R₂ und R₃ dergestalt sind, daß die ungesättigte Seitenkette unsymmetrisch substituiert ist. In den α-Cyan- und α-Äthynylverbindungen (D = CN oder -C≡CH), gibt es eine weitere Möglichkeit der optischen Isomerie, und die in Betracht gezogenen Verbindungen schließen Ester sowohl des racemischen Gemisches als auch der getrennten Isomeren ein, die sich aufgrund der Asymmetrie an dem Kohlenstoffatom ergeben, daß die D-gruppe trägt. Die verschiedenen optischen und geometrischen Isomeren der erfindungsgemäßen Ester weisen üblicherweise unterschiedliche insektizide Toxizitäten und Ausrottungsfähigkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, bei denen die Wasserstoffatome in den 1- und 3-Stellungen des Cyclopropanrings in dem trans-Verhältnis zueinander vorliegen, sind Stereoanaloge der (+)-trans-Chrysantheminsäure und stellen aus diesem Grund eine bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungsklasse dar, jedoch schließt die Erfindung ebenfalls Verbindungen ein, bei denen die 2 fraglichen Wasserstoffatome in dem cis-Verhältnis vorliegen.

Die erfindungsgemäßen insektiziden Ester können durch Veresterung hergestellt werden, bei der eine Reaktion eines Alkohols oder Derivates desselben der Formel R - Q, z.B. der Formel VII, VIII oder VIIIA, und einer Cyclopropan-carbonsäure oder eines Derivates derselben der Formel IX

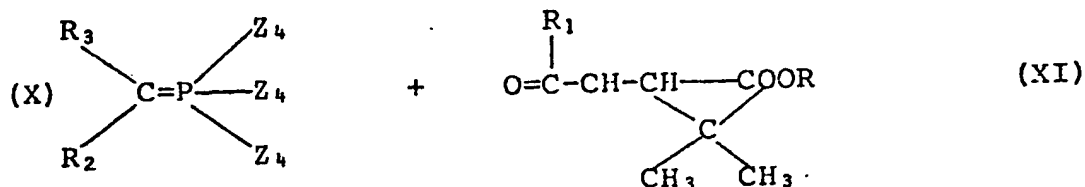


durchgeführt wird, wobei Q und COQ₁ funktionelle Gruppen oder Atome sind, die miteinander unter Ausbilden einer Esterverknüpfung reagieren, und R, R₁, R₂, R₃, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ und D, Z, Z₁, Z₂, Z₃, Y und n besitzen die obige Definition.

In der Praxis ist es üblicherweise zweckmäßig, entweder die Säure oder das Säurehalogenid mit dem Alkohol ($\text{COQ}_1 = \text{COOH}$ oder CO-Halogenid und Q=OH) oder einer Halogenverbindung ($\text{Q} = \text{Halogen}$) mit einem Salz der Carbonsäure ($\text{COQ}_1 = \text{COO}^-\text{M}^+$, wobei M z.B. ein Silber- oder Triäthylammoniumkation ist) ..

Aus weiter unten erläuterten Gründen liegt der Reaktionsteilnehmer IX normalerweise zunächst in Form eines niederen Alkylesters ($\text{COQ}_1 = \text{COO-Alkyl}$) vor, wobei die Alkylgruppe 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und ein besonders zweckmäßiger Verfahrenszug zum Herstellen der insektiziden erfindungsgemäßen Ester, mit der Ausnahme, wo R_2 die Carboalkoxygruppe ist, besteht somit darin, den Alkylester der Formel IX der Umesterung zu unterwerfen unter Anwenden eines Alkohols ROH , z.B. in Gegenwart eines basischen Katalysators. Wenn der Alkylester eine empfindliche basische Gruppe aufweist, z.B. $\text{R}_2 = \text{Carboalkoxygruppe}$ darstellt, ist eine basisch katalysierte Umesterung unzweckmäßig und kann dadurch vermieden werden, daß ein t.-Butylester hergestellt wird, der in die freie Säure umgewandelt werden kann mittels säurekatalysierter Zersetzung und direkter Veresterung der freien Carboxylgruppe oder über ein Salz oder Halogenid.

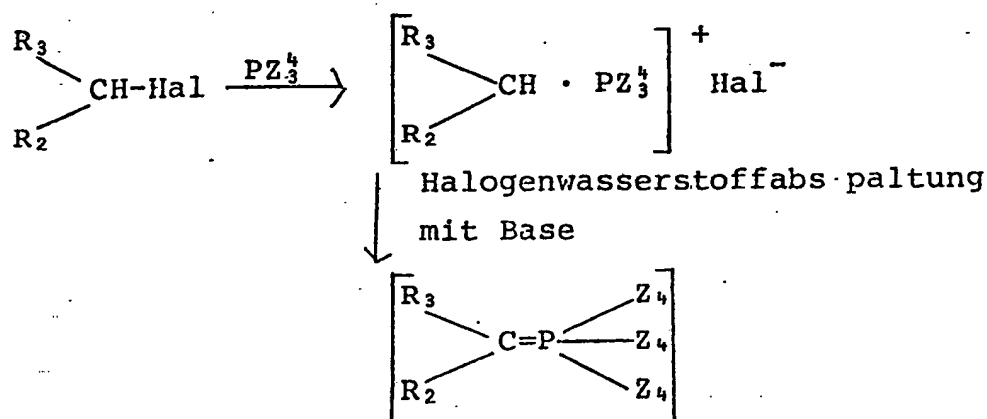
Die erfindungsgemäßen Ester können ebenfalls hergestellt werden mittels Reaktion zwischen einem Phosphoran oder Ylid der Formel X und einem Ester der 2,2-Dimethylcyclopropan-carbonsäure, die in der 3-Stellung durch eine Acetylgruppe oder eine Aldehydgruppe der Formel XI substituiert wird.



In den Formeln X und XI besitzen R_1 , R_2 , R_3 die oben angegebene Definition, und R ist eine Gruppe, wie sie weiter oben definiert ist und die nicht nachteilig in die Wittig-Reaktion eingreift, und Z_4 , das im Prinzip einen beliebigen organischen Rest darstellen kann, wird normalerweise ein Phenylrest sein, da die Stabilität des trisubstituierten Phosphoroxides, das als Nebenprodukt bei der Reaktion gebildet wird, besonders hoch ist, und hierdurch wird die Vollständigkeit der Reaktion zwischen dem Phosphoran X und dem Aldehyd oder Keton XI begünstigt.

Erfindungsgemäße Ester bei denen R_1 ein Wasserstoffatom darstellt, können mittels Reaktion mit einem Aldehyd der Formel XI hergestellt werden, während erfindungsgemäße Ester, bei denen R_1 eine Methylgruppe darstellt, mittels Reaktion einer 3-Acetylverbindung der Formel XI hergestellt werden können. Das Phosphoran X und Aldehyd oder Keton XI werden vorzugsweise in praktisch equimolaren Anteilen zur Umsetzung gebracht, zweckmäßigerweise in dem Lösungsmittel, in dem das Phosphoran als solches hergestellt worden ist. Wie weiter unten im einzelnen erläutert, kann es sich hierbei um einen aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzol oder um ein polares Lösungsmittel wie Dimethylsulphoxid oder einen chlorierten Kohlenwasserstoff wie Dichlormethan handeln. Das Produkt kann verbessert werden wenn die Reaktion in einer inerten Atmosphäre, z.B. unter Stickstoff, durchgeführt wird. Die Reaktion zwischen dem Phosphoran und Aldehyd oder Keton erfolgt normalerweise recht schnell, und der angestrebte Ester kann aus dem Reaktionsgemisch nach der Reaktionszeit von weniger als 1 Stunde abgetrennt werden, wenn auch Reaktionszeiten bis zu 24 Stunden angewandt worden sind. Der angestrebte Ester kann aus dem Reaktionsprodukt mittels Lösungsmittel-extraktion, z.B. unter Anwenden von Diäthyläther oder Petroläther abgetrennt werden.

Das Phosphoran der Formel X, bei dem weder R noch R ein Halogenatom sind, kann ausgehend von dem entsprechenden Phosphoniumsalz hergestellt werden, das seinerseits durch Umsetzen des in entsprechender Weise substituierten Methylhalogenides mit einem Triorganophosphin gemäß dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden kann:



Die Flexibilität des erfindungsgemäßen synthetischen Verfahrens ergibt sich aufgrund der Tatsache, daß das ursprüngliche Ausgangsprodukt das substituierte Methylhalogenid $R_3(R_2)CH-Hal$ ist, und da ganze Reihen derartiger substituiert Halogenide zur Verfügung stehen, wird hierdurch die Herstellung ganzer Reihen an 2,2-Dimethylcyclopropan-carbonsäuren ermöglicht, die in der 3-Stellung durch verschiedene Gruppen substituiert sind, welche bisher schwierig oder gar nicht herstellbar waren. Bezüglich der oben angegebenen Synthese des Phosphorans ist es zweckmäßig, von einem substituierten Methylbromid auszugehen, das mit Triphenylphosphin zur Umsetzung gebracht wird unter Ausbilden des entsprechenden Triphenylphosphoniumbromides und sodann Umwandeln des Phosphoniumsalzes in das Phosphoran oder Ylid, das durch die oben angegebene Formel wiedergegeben werden kann. Die Umwandlung des Phosphoniumsalzes in das Phosphoran kann dadurch bewerkstelligt werden, daß das Phosphoniumsalz mit einem Alkalimetallamid oder Alkalimetallmethylsulphinylmethid ($^-CH_2 \cdot SO \cdot CH_3 M^+$) zur

Umsetzung gebracht wird. So kann z.B. Natriumamid hergestellt werden vermittels Umsetzen von Natrium in flüssigem Ammoniak, wobei die Reaktion in Gegenwart des überschüssigen Ammoniaks als des flüssigen Mediums zur Durchführung kommt. Nach Abschluß der Reaktion kann man das flüssige Ammoniak verdampfen lassen, und das Phosphoran wird in einem organischen Lösungsmittel wie Benzol aufgenommen. Die anschließende Reaktion mit Aldehyd oder Keton XI wird in diesem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Wahlweise kann Dimethylsulphoxid mit Natriumhydrid zur Umsetzung gebracht werden unter Ausbilden von Natriummethylsulphinylmethid, und die Herstellung des Phosphoniumsalzes wird unter Anwenden dieses Reaktionspartners durchgeführt, im Anschluß an die Bildung des Phosphorans, und die sich anschließende Reaktion mit dem Aldehyd oder Keton XI kann in dem gleichen Reaktionsmedium zur Ausführung kommen.

Wenn R_2 = Carboalkoxygruppe kann die Umwandlung des Phosphoniumsalzes in das Phosphoran dadurch bewerkstelligt werden, daß das Phosphoniumsalz mit einem Alkalimetallamid in flüssigem Ammoniak oder in wässriger Alkalimetallhydroxidlösung, z.B. 5 % NaOH, zur Umsetzung gebracht wird. Das in Freiheit gesetzte Phosphoran kann von der Lösung abfiltriert und anschließend mit dem Aldehyd XI in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. CH_2Cl_2 , zur Reaktion gebracht werden.

Phosphorane bei denen R_3 eine Carboalkoxygruppe und R_2 ein Wasserstoffatom oder Methylgruppe darstellt, können vermittels der oben beschriebenen Verfahren unter Anwenden eines Halogenacetates oder α -Halogenpropionataalkylesters als das substituierte Methylhalogenid hergestellt werden, jedoch ist diese Synthese nicht voll befriedigend für das Herstellen von Phosphoranen dieser Art, bei denen

Umsetzung gebracht wird. So kann z.B. Natriumamid hergestellt werden vermittlems Umsetzen von Natrium in flüssigem Ammoniak, wobei die Reaktion in Gegenwart des überschüssigen Ammoniaks als des flüssigen Mediums zur Durchführung kommt. Nach Abschluß der Reaktion kann man das flüssige Ammoniak verdampfen lassen, und das Phosphoran wird in einem organischen Lösungsmittel wie Benzol aufgenommen. Die anschließende Reaktion mit Aldehyd oder Keton XI wird in diesem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Wahlweise kann Dimethylsulphoxid mit Natriumhydrid zur Umsetzung gebracht werden unter Ausbilden von Natriummethylsulphinylmethid, und die Herstellung des Phosphoniumsalzes wird unter Anwenden dieses Reaktions- teilnehmers durchgeführt, im Anschluß an die Bildung des Phosphorans, und die sich anschließende Reaktion mit dem Aldehyd oder Keton XI kann in dem gleichen Reaktionsmedium zur Ausführung kommen.

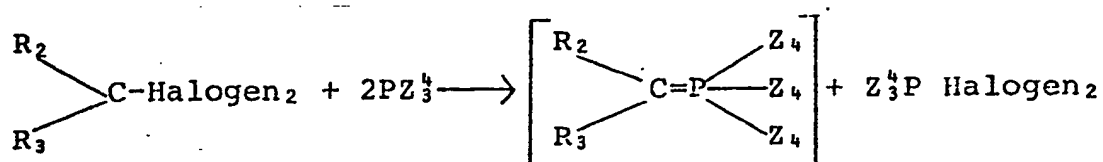
Wenn R_2 = Carboalkoxygruppe kann die Umwandlung des Phosphoniumsalzes in das Phosphoran dadurch bewerkstelligt werden, daß das Phosphoniumsalz mit einem Alkalimetallamid in flüssigem Ammoniak oder in wässriger Alkalimetallhydroxidlösung, z.B. 5 % NaOH, zur Umsetzung gebracht wird. Das in Freiheit gesetzte Phosphoran kann von der Lösung abfiltriert und anschließend mit dem Aldehyd XI in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. CH_2Cl_2 , zur Reaktion gebracht werden.

Phosphorane bei denen R_1 eine Carboalkoxygruppe und R_2 ein Wasserstoffatom oder Methylgruppe darstellt, können vermittlems der oben beschriebenen Verfahren unter Anwenden eines Halogenacetates oder α -Halogenpropionataalkylesters als das substituierte Methylhalogenid hergestellt werden, jedoch ist diese Synthese nicht voll befriedigend für das Herstellen von Phosphoranen dieser Art, bei denen

R_2 eine Alkylgruppe aus 2 oder mehr Kohlenstoffatomen darstellt. Für derartig höhere Homologe wird zunächst ein Phosphoran, bei dem R_3 ein Wasserstoffatom und R_2 die angestrebte Alkylgruppe ist, als ein Zwischenprodukt vermittels Verfahrensweisen hergestellt, wie sie weiter oben beschrieben sind unter Ausgehen von einem Alkylhalogenid mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, und dieses Zwischenprodukt-Phosphoran wird sodann mit dem geeigneten Alkylchlorformiatester zwecks Einführen der angestrebten Carboalkoxygruppe zur Umsetzung gebracht.

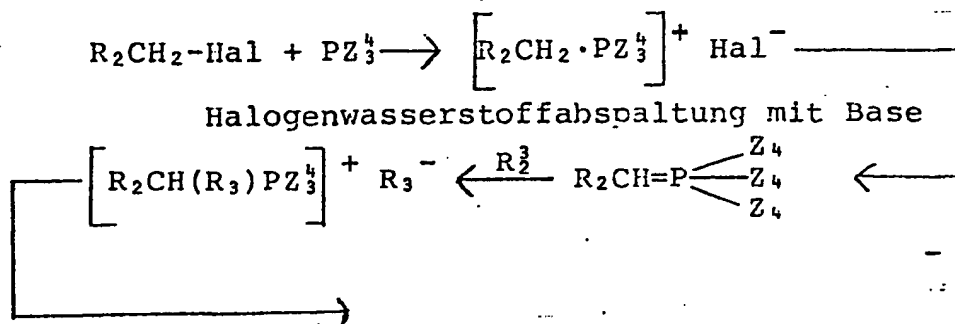
Phosphorane, bei denen R_2 und /oder R_3 ein Halogenatom sind, können durch einfache Abwandlungen in der oben beschriebenen Synthese hergestellt werden.

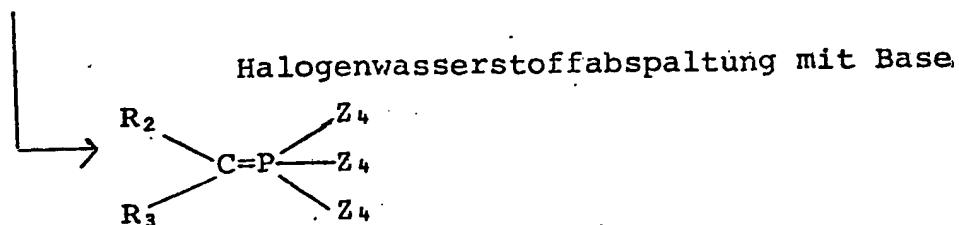
Dort wo R_2 und R_3 jeweils ein Halogenatom sind, kann ein Kohlenstofftetrahalogenid anstelle des substituierten Methylhalogenides angewandt werden, und diese Reaktion verläuft gemäß der folgenden Gleichung:



Die Halogenwasserstoffabspaltung aus dem quaternären Phosphoniumhalogenid verläuft spontan.

Halogenierte Phosphorane können ebenfalls hergestellt werden vermittels Halogenieren eines nichthalogenierten Phosphorans, das als solches vermittels der oben beschriebenen Arbeitsweisen gemäß des folgenden Reaktionsschemas erhalten wird:





wobei Hal = Halogen, R_3 = Halogen und R_2 besitzt die oben angegebene Definition.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, daß die Carboxylgruppe in dem Aldehyd oder Keton XI als ein niederer Alkylester verestert ist, um so bezüglich der Reaktion mit dem Phosphoran X die günstigsten Ergebnisse zu erzielen. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Alkylester direkt hergestellt werden, und da es möglich ist, diese Alkylester in die erfindungsgemäßen insektiziden Ester umzuwandeln, mit Ausnahme derjenigen, die eine gegenüber Basen empfindliche Gruppe aufweist, z.B. R_2 = Carboalkoxygruppe, und zwar vermittelt einer einfachen, basenkatalysierten Umesterungsreaktion, ist es nicht erforderlich, die erfindungsgemäßen Alkylester in die entsprechende Säure umzuwandeln zwecks Ausbilden der insektiziden Ester. Die indirekte Umwandlung der Alkylester in die insektiziden Ester ist jedoch in erfindungsgemäßer Weise möglich, und wenn nach dieser Ausführungsform gearbeitet wird, kann die Carboalkoxygruppe in den Ester nach Formel II umgewandelt werden, vermittelt herkömmlicher Hydrolyse in die entsprechende freie Carbonsäuregruppe, wobei man über das Alkalimetall oder anderenfalls beispielsweise arbeitet, und diese Carbonsäure kann direkt in der oben beschriebenen Weise verestert oder wahlweise zunächst in ein Säurehalogenid, z.B. das Chlorid, umgewandelt und dieses Säurehalogenid sodann in einen Ester umgewandelt werden vermittelt Reaktion mit einem entsprechenden Alkohol der Formel ROH, wie oben beschrieben.

In dem Fall, wo R eine t.-Butylgruppe ist, kann der Alkylester in die freie Säure umgewandelt werden vermittelt

Erhitzen mit einer geringen Menge an Toluol-4-sulphonsäure. Diese Reaktion kann in Benzol zur Durchführung kommen, und die sich ergebende Carbonsäure in das Säurechlorid in der Benzollösung ohne Abtrennen umgewandelt werden.

Bei den bisher beschriebenen synthetischen Verfahren werden erfindungsgemäße Alkylester vermittels einer Wittig-Reaktion zwischen einem Phosphoran X und einem Alkylester einer Carbonylverbindung XI hergestellt, und die sich ergebenden erfindungsgemäßen Alkylester werden in einen insektiziden Ester vermittels Umesterung oder über die freie Säure und Säurechlorid umgewandelt, wobei anschließend eine Umesterung erfolgt, z.B. unter Anwenden von 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol. Gewöhnlich erweist es sich als besonders zweckmäßig in dieser Weise zu verfahren, jedoch ist es nicht wesentlich dies zu tun, und eine praktische Alternative besteht in dem Herstellen des insektiziden Esters in direkter Weise vermittels Umsetzen des Phosphorans X mit einer Carbonylverbindung der Formel XI, wobei R eine Gruppe der Formeln III, IV, V, VI, VIA oder VIB, wie oben definiert, ist.

Derartige Carbonylverbindungen der Formel XI können vermittels der weiter oben beschriebenen Syntheseverfahren hergestellt werden, wobei jedoch ein Umwandeln der Gruppe R von einer Alkylgruppe in eine Gruppe der Formeln III, IV, V, VI, VIA oder VIB vor Durchführen der Wittig-Reaktion anstelle nach der Wittig-Reaktion, wie oben beschrieben, erfolgt.

Carbonylverbindungen der Formel IX können vermittels Ozonolyse des entsprechenden Esters der Chrysanthemin-säure hergestellt werden wenn die Oxidation der Doppelbindung in der Isobutenylseitenkette erfolgt. Unter der Voraussetzung, daß R nicht eine unter den Bedingungen der Ozonolyse abbaubare Gruppe aufweist, kann somit die

für dieses Alternativverfahren erforderliche Carbonylverbindung XI direkt mittels Ozonolyse des Chrysanthemates erhalten werden, und das ozonolisierte Chrysanthemat XI kann bei der Wittig-Reaktion unter Ausbilden des insektiziden Esters herangezogen werden. Einige furanenthaltende Verbindungen werden unter den Bedingungen der Ozonolyse abgebaut, und so kann der 5-Benzyl-3-furylmethyl ester des Caronaldehydes nicht durch direkte Ozonolyse des entsprechenden Chrysanthemates erhalten werden (derselbe muß in zwei Verfahrensstufen über einen Alkylester des Caronaldehydes gewonnen werden), jedoch kann ein 3-Phenoxybenzylester in dieser Weise zur Umsetzung gebracht werden.

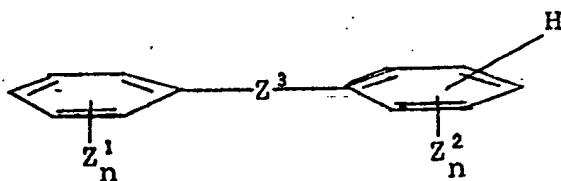
Säuren der allgemeinen Formel IX ($\text{COQ}_1 = \text{COOH}$), wobei $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ und $\text{R}_3 =$ Alkylgruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoffatomen, können mittels Reaktion zwischen 2-Äthynyl-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure und einem geeigneten Alkylhalogenid in Gegenwart eines Alkalimetalls mit anschließender katalytischer Semihydrierung hergestellt werden.

Alkohole und Halogenide der Formel VIII sind beschrieben in der GB-PS 1 305 025.

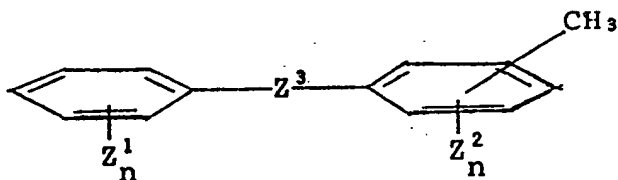
Alkohole der Formel VII oder VIIIA, bei denen D gleich $-\text{CN}$ oder $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ist, können mittels herkömmlicher Verfahren aus den entsprechenden Aldehyden hergestellt werden. So kann ein Furaldehyd oder Benzaldehyd zur Reaktion gebracht werden mit (a) HCN , das zweckmäßigerweise in situ ausgehend von KCN und Säure gewonnen wird, bei Zusatz von HCN wird das Cyanhydrin gebildet, oder (b) einem Alkalimetall Acetylid in flüssigem Ammoniak.

Alkohole der Formel ROH , wo R eine Gruppe der Formel VI ist, sowie D ein Wasserstoffatom darstellt, können durch Reduktion der entsprechenden Säure oder Ester, z.B. mit

einem Hydrid, oder durch Umwandlung des entsprechenden Halogenides in einen Ester, z.B. durch Reaktion mit Natriumacetat, und anschließender Hydrolyse des Esters, oder durch Reaktion von Formaldehyd mit einem Grignard-Reagenz, das von dem entsprechenden Halogenid abgeleitet ist, hergestellt werden. Die Halogenide der Formel R-Halogen, wo R eine Gruppe der Formel VI und D Wasserstoff ist, können durch Halogenmethylierung der folgenden Verbindung hergestellt werden:



oder Seitenkettenhalogenierung von:



Ein oder mehrere der erfindungsgemäßen insektiziden Ester kann zusammen mit einem inerten Träger oder Verdünnungsmittel zur Anwendung kommen, wodurch insektizide Zusammensetzungen erhalten werden, die z.B. in Form von Stäuben und gekörnten Feststoffen, benetzbaren Pulvern, Moskitölen und anderen festen Präparaten oder als Emulsionen, emulgierbare Konzentrate, Sprays und Aerosole und weitere flüssige Präparate nach Zusatz der entsprechenden Lösungsmittel, Verdünnungsmittel und oberflächenaktiven Mitteln zubereitet werden.

Synergistische Stoffe des Pyrethrums wie Piperonylbutoxid oder Tropital können den Zusammensetzungen zugegeben werden. Bestimmte erfindungsgemäße insektizide Ester zeigen eine ausgeprägte Überlegenheit gegenüber strukturell ähnlichen Estern, z.B. Chrysanthematen oder Pyrethraten, in der Fähigkeit, auf synergistische Produkte anzusprechen,

und viele der erfindungsgemäßen Ester besitzen einen synergistischen Faktor, der um ein mehrfaches größer als diejenigen ist, die durch andere synthetische Ester gezeigt werden. Viele der von den erfindungsgemäßen Säuren abgeleiteten Ester sind wesentlich beständiger gegenüber Licht als die zuvor bekannten Säuren, und in dieser Hinsicht erweisen sich als besonders günstig die Dihalogenvinylester.

Die insektiziden Zusammensetzungen können ebenfalls bekannte synthetische Pyrethrine enthalten, um die Tötungs- und/oder Ausrottungseigenschaften zu verbessern oder in synergistischer Weise die Wirksamkeit des bekannten Pyrethrins und/oder der erfindungsgemäßen synthetischen Pyrethrine zu beeinflussen.

Die neuartigen erfindungsgemäßen Ester oder dieselben enthaltenden insektiziden Zusammensetzungen können für das Töten von Insekten oder das Hintenanhalten der Vermehrung der Insekten im Haushalt oder in der Landwirtschaft angewandt werden, indem die Insekten als solche oder die Umwelt behandelt wird, die einem Angriff durch die Insekten ausgesetzt ist.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Reihe Ausführungsbeispiele erläutert, wobei die Temperatur angegeben ist in Grad C und die Brechnungsindices sind gemessen bei 20°C. Soweit nicht anders vermerkt, befinden sich die Wasserstoffatome an C₁ und C₃ des Cyclopropanringes in der trans-Stellung zueinander.

Beispiel 1

Es wird n-Pentyltriphenylphosphoniumjodid (9,5 g, 0,02 M), hergestellt mittels Reaktion von n-Pentyljodid mit Triphenylphosphin, langsam unter Stickstoff Natriumamid (0,7 g Natrium (0,03 M) in flüssigem Ammoniak (130 ml)) zugesetzt. Das Gemisch wird 0,5 Stunden lang gerührt, und man läßt den Ammoniak verdampfen (2 h). Es wird Benzol (130 ml) zugegeben und das Gemisch unter Rückfluß und Stickstoff 0,5 Stunden lang gehalten. Sodann läßt man abkühlen und die überstehende Flüssigkeit, die das Phosphoran enthält, wird unter Stickstoff dekantiert.

Die Phosphoranlösung wird tropfenweise unter Stickstoff einer gerührten Lösung von Methyl-trans-carbonaldehyd (1,0 g, 0,0064 M) (erhalten durch Ozonolyse des Methyl-esters der (+)-trans-Chrysantheminsäure) in trockenem Benzol (15 ml) zugesetzt. Die Zugabe ist nach 10 Minuten abgeschlossen und die Lösung wird weitere 0,5 Stunden lang gerührt. Die Lösung wird verdampft, der Rückstand in Diäthyläther gelöst, die organische Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Verdampfen führt zu einem farblosen Gemisch, das weiter mit Petroläther (60-80°) extrahiert wird, und das Verdampfen desselben führt zu einer farblosen Flüssigkeit mit einem Sp = 107-109°/5 mm, die Ausbeute (1,07 g, (80%)), $n_D^{20} = 1,4622$) wird mittels KMR-Spektroskopie identifiziert als 2,2-Dimethyl-3-(hex-1-enyl)-cyclopropan-carbonsäuremethylester.

(Verbindung C').

Beispiel 2

Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei an die Stelle des n-Pentyljodides äquivalente Mengen an n-Propyljodid oder n-Butylbromid treten unter Ausbilden der erfindungsgemäßen Alkylester der Formel II mit einem Brechungsindex, wie angegeben:

Verbindung	R ₃	R ₂	R ₁	R	n _D
A'	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	1,4581
B'	n-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	1,4572

Bei der Verbindung A' ist der 3-But-1-enylsubstituent in der trans-Stellung bezüglich des Cyclopropanrings. Das (+)-cis-{1R,3S}-Isomer (in der freien Säureform) wird gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt. (Sowohl bei der Verbindung A' als auch dessen cis-Isomer ist die Konfiguration um die äthylenische Doppelbindung in dem 3-Substituenten cis).

Es wird n-Propylidenphosphoran {hergestellt mittels Umsetzen des entsprechenden Phosphoniumjodids (7 g) mit Natriumamid (Natrium (0,7 g)/ flüssiger Ammoniak (150 ml))} in trockenem Benzol (100 ml) tropfenweise unter Rühren einer Lösung des inneren Hemiacyls der cis-3-Formyl-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure (0,7 g) (FR-PS 1 580 475) in Benzol (10 ml) unter Stickstoff zugesetzt. Das Benzol wird verdampft und der Rückstand in Methylenchlorid (75 ml) gelöst und mit Wasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen. Das Ansäuern des Carbonatextraktes führt zu einer Säure, die mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet (Na₂SO₄) und eingeengt wird unter Ausbilden der (+)-cis-{1R,3S}-3-But-1-en-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure (0,7 g) (Verbindung A' cis).

Beispiel 3

Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei an die Stelle des Methyl-trans-caronaldehydes eine äquivalente Menge an Äthyl-(±)-cis-trans-3-acetyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und an die Stelle von n-Pentyljodid das Methyljodid, Äthyljodid, n-Propyljodid oder n-Butylbromid tritt unter Ausbilden der Alkylester nach Formel II, wie weiter unten angegeben, mit den entsprechenden Brechungsindices.

Verbindung		R ₃	R ₂	R ₁	R	n _D
F'		H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	1,4469
G'	(1)	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	1,4570
H'	(2)	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	1,4570
I'		n-C ₃ H ₇	H	CH ₃	C ₂ H ₅	1,4573

(1), (2) Die Stereochemie dieser Ester um die Doppelbindung
 αß gegenüber dem Cyclopropanring ist ⁽¹⁾ 40:60 und
 (2) 80:20 Z:E.

Beispiel 4

Es wird eine Suspension von Natriumhydrid in Öl (angenähert 0,0095 M NaH, 0,50 g) mit trockenem Diäthyläther (20 ml) unter Stickstoff gewaschen. Es wird trockenes Dimethylsulfoxid (DMSO) (3,5 ml) zugesetzt und das Gemisch wird auf 80° eine Zeitspanne von 0,5 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wird eine Aufschlammung von n-Butyltriphenylphosphoniumbromid (3,80 g, 0,0104 M) (hergestellt mittels Umsetzung von n-Butylbromid mit Triphenylphosphin) in DMSO (9 ml) unter Rühren zugesetzt, und der restliche Teil der Aufschlammung wird mit Diäthyläther (10 ml) gewaschen. Das Gemisch wird 0,5 Stunden lang gerührt und Äthyl-3-acetyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (1,0 g, 0,0054 M) zugegeben.

Das Gemisch wird 24 Stunden lang unter Stickstoff gründlich geschüttelt und gerührt. Es wird Eis zugesetzt und das Gemisch mit wässrigem Kaliumhydrogensulfat angesäuert. Nach der Diäthylätherextraktion wird die organische Lösung mit Wasser und sodann gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und das Einengen der getrockneten Lösung (Na_2SO_4) führt zu einem Feststoff, der vermittle Extraktion mit Petroläther ($60-80^\circ$) und Einengen eine farblose Flüssigkeit mit einem $\text{Sp} = 112-188^\circ/20 \text{ mm}$, $0,52 \text{ g}$, (43%) $n_D = 1,4573$ ergibt. Diese Flüssigkeit wird vermittle KMR-Spektroskopie identifiziert als die Verbindung der Formel II, wobei $\text{R}_3 = n\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, und $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$. (Verbindung I').

Beispiel 5

Das im Beispiel 4 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei jedoch an die Stelle des n -Butylbromides eine äquivalente Gewichtsmenge an 2-Brombutan und an die Stelle des Äthyl-3-acetyl-2,2-dimethylcyclopropahcarboxylates eine äquivalente Gewichtsmenge an Methyl-trans-caronaldehyd tritt unter Ausbilden der Verbindung der Formel II, wobei $\text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_1 = \text{H}$ und $\text{R} = \text{CH}_3$, $n_D = 1,4643$ (Verbindung E') ist.

Beispiel 6

Es wird Chlormethylentriphenylphosphoniumchlorid ($2,1 \text{ g}$, $0,006 \text{ M}$) und trockenes Piperidin ($0,51 \text{ g}$, $0,006 \text{ M}$) in trockenem Diäthyläther (15 ml) unter Stickstoff mit 8% n -Butyllithium in Hexan ($4,8 \text{ ml}$, $\{0,388 \text{ g}, 0,006 \text{ M}\}$) umgesetzt. Das Gemisch wird 1,5 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und sodann wird tert.-Butyl-trans-caronaldehyd ($1,27 \text{ g}$, $0,0064 \text{ M}$) in trockenem Benzol (5 ml) zugesetzt. Das Gemisch wird 3 Tage gerührt, die Lösung filtriert und der Rückstand mit trockenem Diäthyläther gewaschen. Das Filtrat wird mit 10% H_2SO_4 und Wasser gewaschen. Das Einengen des trockenen (Na_2SO_4) Lösungsmittels und anschließende Destillation führen zu einer farblosen Flüssigkeit mit einem

$n_D^{20} = 1,4670$ (70%). Dieselbe wird mittels KMR-Spektroskopie als der Ester gemäß Formel II identifiziert, wobei $R_3 = Cl$, $R_2 = H$, $R_1 = H$ und $R = \text{tert.}-C_4H_9$, $n_D^{20} = 1,4670$ ist. Die Stereochemie um die Doppelbindung $\alpha\beta$ gegenüber dem Ring beläuft sich auf 20:80 Z:E.

Die Alkylester, deren Herstellung weiter oben in den Beispielen 1 bis 6 beschrieben ist, wird sodann in den entsprechenden 5-Benzyl-3-furylmethylester mittels der Verfahren nach den Beispielen 7 - 9 umgewandelt.

Beispiel 7

Es werden 0,2 Mole Natrium langsam zu einer Lösung aus 2 Molen 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol in Toluol zugesetzt. Nach Beendigung der Umsetzung zwischen dem Natrium und dem Alkohol unter Ausbilden des Natriumalkoholats wird eine Lösung, die etwa 1 molaren Anteil des Alkylesters gemäß Formel II in Toluol enthält, zugesetzt, und das Gemisch wird unter Rückfluß erhitzt unter Abtrennen des sich bei der Transveresterungs-Umsetzung gebildeten Methanols oder Äthanolis. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird der 5-Benzyl-3-furylmethylester in einer Ausbeute von 50-70% - bezogen auf das Gewicht des Alkylesters - mittels Chromatographie an Tonerde, zurückgewonnen. Die Struktur der Ester stimmt mit der Formel II überein, wie dies durch KMR-Spektroskopie und Gas/Flüssigkeits-Chromatographie bestätigt wird.

Es werden die folgenden insektiziden Ester hergestellt/:

Verbindung	R ₃	R ₂	R ₁	n _D
A	C ₂ H ₅	H	H	1,5174 (trans-Isomer)
A cis	C ₂ H ₅	H	H	1,5347 ((+)-cis- [1R,3S]Isomer)
B	n-C ₃ H ₇	H	H	1,5177
C	n-C ₄ H ₉	H	H	1,5128
E	C ₂ H ₅	CH ₃	H	1,5090
F	H	H	CH ₃ ⁺	1,5157
G	CH ₃	H	CH ₃ ⁺	1,5206
H	C ₂ H ₅	H	CH ₃ ⁺	1,5180
I	n-C ₃ H ₇	H	CH ₃ ⁺	1,5118

Die Verbindungen A - I stellen alle Verbindungen der Formel II dar, wobei R = 5-Benzyl-3-furylmethyl.⁺ Diese Verbindungen stellen ein Gemisch aus ([±])-cis-trans-Isomeren dar.

Die Verbindung A cis wird aus A' cis mittels Umsetzen mit Thionylchlorid in Benzol hergestellt, um A' cis in das Säurechlorid umzuwandeln und sodann das Säurechlorid mit 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol in Benzol in Gegenwart von Pyridin umzusetzen.

Beispiel 8

Es wird Methyl-2,2-dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropan-carboxylat (hergestellt wie im Beispiel 2 angegeben), (2,8 g) mit 1,8 g NaOH in 70 ml Methanol 1 Stunde am Rückfluß gehalten. Das Reaktionsgemisch wird sodann mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Diäthyläther extrahiert. Man erhält 2,01 g 2,2-Dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropan-carbonsäure, n_D = 1,4719. Die Säure wird sodann in das entsprechende Säurechlorid mittels Umsetzen mit Thionyl-

chlorid umgewandelt und das Säurechlorid sodann vermittels Umsetzen in Benzol mit einer äquimolaren Menge (+)-Allethrolon, (+)-Pyrethrolon, 3-Benzylbenzylalkohol oder 3-Phenoxybenzylalkohol in Gegenwart einer äquimolaren Menge Pyridin verestert. Das Umsetzungsgemisch wird sodann an neutraler Tonerde chromatographiert und das Lösungsmittel unter Erzielen des angestrebten Esters eingengt. Es werden die folgenden insektiziden Ester hergestellt:

Verbindung	R ₃	R ₂	R ₁	R	n _D
Q	C ₂ H ₅	H	H	(+)-Allethronyl	1,5009
R	C ² H ₅	H	H	(+)-Pyrethronyl	1,5159
S	C ₂ H ₅	H	H	3-Benzylbenzyl	1,5488
T	C ₂ H ₅	H	H	3-Phenoxybenzyl	1,5439.

Beispiel 9

Es wird ein Gemisch aus tertiärem Butylester - wie im Beispiel 6 beschrieben - (410 mg), Toluol-4-sulfonsäure (47,5 mg) und trockenem Benzol (15 ml) 2 Stunden am Rückfluß gehalten und abgekühlt unter Ausbilden einer Lösung der entsprechenden Carbonsäure. Es werden sodann Pyridin (163 mg) und Thionylchlorid (213 mg) zugesetzt und man läßt das Gemisch 2 Stunden stehen unter Erzielen des Säurechlorids. Es wird ein Gemisch aus praktisch äquimolaren Anteilen des Säurechlorids, 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol und Pyridin in trockenem Benzol hergestellt. Man läßt das Gemisch abkühlen und über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Das Gemisch wird sodann durch eine Säule neutraler Tonerde gegossen und mit Benzol eluiert. Man erhält eine Verbindung der Formel II, wobei R₃ = Cl, R₂ = H, R₁ = H und R = 5-Benzyl-3-furylmethyl. Dieser Ester, der als Ester K bezeichnet wird, weist einen n_D = 1,5418 auf.

Beispiel 10

Es wird Triphenylphosphin (13 g) in trockenem Benzol (60 ml) gelöst und es wird tropfenweise Äthylbromacetat (8,3 g) zugesetzt. Die Lösung wird 2 Tage auf 70°C erhitzt und sodann abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 16 g des (Äthoxycarbonylmethyl)-triphenylphosphoniumbromids. Das Phosphoniumsalz (10 g) wird in Wasser (250 ml) gelöst und tropfenweise 5%iges wässriges Natriumhydroxid unter Rühren zugesetzt, bis die Lösung gegenüber Lackmus alkalisch wird. Der sich ergebende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Kristallisation aus Äthylacetat/Petroläther führt zu (Äthoxycarbonylmethylen)-triphenylphosphoran in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von etwa 80%.

Das Phosphoran (3,2 g, 0,0092 M) in trockenem Dichlormethan (30 ml) wird zu tert.-Butyl-trans-caronaldehyd (1,5 g, 0,0076 M) (aus der Ozonolyse der tert.-Butyl-(+)-trans-chrysantheminsäure) in Dichlormethan (30 ml) unter Rühren und unter Stickstoff zugesetzt. Das Rühren wird 2,5 Tage bei Raumtemperatur fortgesetzt. Die Lösung wird eingeeengt und der Rückstand mit Petroläther (80-80°) extrahiert. Man erhält nach dem Einengen und Destillieren eine farblose Flüssigkeit mit einem $Sp = 112^{\circ}/0,7 \text{ mm}$, 1,60 g (79%), $n_D 1,4666$, die mittels KMR-Spektroskopie und Gas/Flüssigkeits-Chromatographie als eine Verbindung der Formel II identifiziert wird, wobei $R_2 = \text{Carboäthoxy}$, $R_3 = H$ und $R = \text{tert.-Butyl}$. (Verbindung P19/B').

Beispiel 11

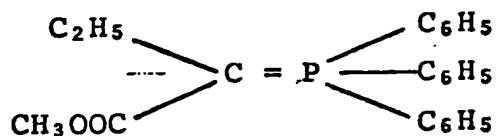
Das im Beispiel 10 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei an die Stelle des Bromessigsäureäthylesters eine äquivalente Gewichtsmenge an Bromessigsäuremethylester und Bromessigsäurepropylester tritt. Es werden alle erforderlichen Änderungen bezüglich der Umsetzungszeit und Temperatur während der Phosphoranbildung getroffen, um zu Verbindungen der Formel II zu gelangen, wobei $R_3 = H$, $R = \text{tert.-Butyl}$ und $R_2 = \text{Carbomethoxy}$ oder Carbo-n-propoxy , $n_D = 1,4677$ und $1,4723$ (Verbindungen P19/A' bzw. P19/C').

Beispiel 12

Das im Beispiel 10 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei an die Stelle des Bromessigsäureäthylesters eine äquivalente Gewichtsmenge an α -Brompropionsäureäthylester und Propylester tritt. Es werden Ester der Formel II erhalten, wobei $R_3 = \text{Methyl}$, $R = \text{tert.-Butyl}$ und $R_2 = \text{Carboäthoxy}$ und Carbo-n-propoxy , $n_D = 1,4658$ und $1,4712$ (Verbindungen P19/D' bzw. P19/E').

Beispiel 13

Es wird n-Propyltriphenylphosphoniumjodid mittels der im Beispiel 10 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wobei Äthylbromacetat durch n-Propyljodid ersetzt wird. Das Phosphoniumjodid (9,5 g) wird sodann unter Stickstoff mit NaNH_2 umgesetzt. Man erhält aus 0,5 g Na in 100 ml flüssiges NH_3 und man läßt dasselbe 2 Stunden eindampfen. Es wird sodann Benzol (120 ml) zugesetzt, das Gemisch 15 Minuten am Rückfluß gehalten und 1,08 g Methylchloroformat in 50 ml trockenem Benzol tropfenweise zugesetzt. Das Gemisch wird weitere 10 Minuten am Rückfluß gehalten und sodann abgekühlt, filtriert und das Benzol entfernt. Es verbleibt ein Phosphoran der Formel:



als Rückstand.

Das Phosphoran wird sodann mit tert.-Butylcaronaldehyd in Dichlormethan - wie im Beispiel 10 beschrieben - zur Umsetzung gebracht unter Erzielen einer Verbindung mit einem $\text{Sp} = 130^\circ/3 \text{ mm}$, $n_D = 1,4714$, die gemäß Beispiel 10 als eine Verbindung der Formel II identifiziert wird, wobei $\text{R}_2 = \text{COOCH}$, $\text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_1 = \text{H}$ und $\text{R} = \text{tert.-Butyl}$. Verbindung P19/F¹).

Das obige Verfahren wird ebenfalls wiederholt, wobei das Methylchlorformat durch Äthyl und n-Propylchlorformat ersetzt wird, wobei die folgenden Verbindungen der Formel II erhalten werden.

	R_3	R_2	R_1	R	Sp	n_D
P19/G ¹	COOC_2H_5	C_2H_5	H	tert.-Butyl	$114-116^\circ/1 \text{ mm}$	1,4682
P19/H ¹	$\text{COOn-C}_3\text{H}_7$	C_2H_5	H	tert.-Butyl	$120^\circ/1 \text{ mm}$	1,4683.

Beispiel 14

Die Verbindung der Formel II, wobei $\text{R}_2 = \text{n-Propoxycarbonyl}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$ und $\text{R} = \text{tert.-Butyl}$ (0,393 g) - wie im Beispiel 12 beschrieben - wird 2 Stunden mit Toluol-4-sulfonsäure (47,2mg) in Benzol (11,5 ml) am Rückfluß gehalten. Die Lösung wird abgekühlt und die sich ergebende Säure ($\text{R}_2 = \text{n-Propoxycarbonyl}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{H}$) auskristallisiert. Es werden trockenes Pyridin (0,127 g, 131 μl) und Thionylchlorid (0,158 g, 96 μl) zugesetzt und man läßt das Gemisch 2 Stunden bei etwa 20° stehen, wobei das entsprechende Säurechlorid ausgebildet wird.

Es wird eine Lösung aus 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol (275 mg) und Pyridin (0,105 g, 108 μ l) in Benzol (8 ml) zugesetzt. Man läßt die Lösung über Nacht stehen. Die sich ergebende Lösung wird durch eine Säule neutraler Tonerde geführt und sodann eingeeengt unter Erzielen von 550 mg einer Verbindung der Formel II, wobei $R_2 = n$ -Propoxycarbonyl, $R_3 = CH_3$ und $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl, $n_D = 1,5125$. (Verbindung P19/E). Die Struktur des Esters, die in Übereinstimmung mit der Formel II steht, wird durch KMR-Spektroskopie und Gas/Flüssigkeits-Chromatographie bestätigt.

Die folgenden Ester werden vermittlels ähnlicher Verfahrensweisen hergestellt.

Verbindung	R_3	R_2	n_D
P19/A	H	COOCH ₃	1,5262
P19/B	H	COOC ₂ H ₅	1,5298
P19/C	H	COOn-C ₃ H ₇	1,5278
P19/D	CH ₃	COOC ₂ H ₅	1,5235
P19/E	CH ₃	COOn-C ₃ H ₇	1,5125
P19/F	C ₂ H ₅	COOCH ₃	1,5228
P19/G	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	1,5193
P19/H	C ₂ H ₅	COOn-C ₃ H ₇	1,5190

Die Verbindungen P19/A bis P19/H stellen alle Verbindungen der Formel II dar, wobei $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl.

Beispiel 15

Es werden tert.-Butyl-trans-caronaldehyd (1,0 g) (erhalten durch Ozonolyse des tertl-Butylesters der (+)-trans-Chrysantheminsäure) und Triphenylphosphin (2,65 g) - gelöst in trockenem Tetrachlorkohlenstoff (10 ml) werden bei 60° unter Rühren 7 Stunden lang unter Stickstoff erhitzt. Das Umsetzungsgemisch wird unter verringertem Druck eingeeengt und der Rückstand mit Diäthyläther (= 30 ml) extrahiert.

Der organische Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet (über Na_2SO_4) und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Petroläther ($40-60^\circ$) extrahiert und die Lösung eingeeengt und destilliert. Man erhält ein Rohprodukt (0,77 g) ($\text{Sp} = 100^\circ/1 \text{ mm}$), das durch Kristallisation gereinigt wird und zu tert.-Butyl-(+)-trans-{1R,3R}-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat, $\text{Fp} = 52-53^\circ$ (Verbindung P21/A').

Beispiel 16

Es wird Triphenylphosphin (1,32 g) zu einer gut gerührten Lösung aus Tetrabromkohlenstoff (0,84 g) in trockenem Dichlormethan (15 ml) zugesetzt. Es wird tert.-Butyl-(+)-trans-caronaldehyd (0,5 g) zugesetzt und die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten in der im Beispiel 15 beschriebenen Weise, wird das Rohprodukt destilliert und führt zu zwei Fraktionen (1) $\text{Sp} = 83-90^\circ/0,7 \text{ mm}$ (0,15 g) $n_D = 1,4749$, (2) $\text{Sp} = 90-107^\circ/0,7 \text{ mm}$ (0,24 g), $n_D = 1,4910$. Die zweite Fraktion weist (glc) $\approx 95\%$ des angestrebten tert.-Butyl-(+)-trans-{1R,3R}-2,2-dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-cyclopropancarboxylates (Verbindung P21/B') auf.

Beispiel 17

Der tert.-Butylester (280 mg) - wie im Beispiel 15 beschrieben - wird am Rückfluß mit Toluol-4-sulfonsäure (55 mg) in trockenem Benzol (10 ml) 1,5 Stunden eritzt und sodann unter Erzielen einer Lösung der entsprechenden Säure abgekühlt. Es werden Pyridin (108,5 mg) und Thionylchlorid (126 mg) zugesetzt und man läßt das Gemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Es wird eine Lösung aus Pyridin (83,5 mg) und 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol (219 mg) in trockenem Benzol (5 ml) zugesetzt und man läßt das Gemisch über Nacht stehen. Nach der Chromatographie an neutraler Tonerde wird die Lösung eingeeengt. Man erhält 296 mg einer

(+)-trans-{1R,3R}Verbindung der Formel II, wobei $R_3 = Cl$, $R_2 = Cl$, $R_1 = H$ und $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl. Dieser als Ester P21/A bezeichnete Ester besitzt einen $n_D = 1,5403$.

Das obige Verfahren wird mit dem Ester P21/B' - wie im Beispiel 16 beschrieben wiederholt, unter Erhalten des (+)-trans-{1R,3R} Esters P21/B, wobei $R_2 = R_3 = Br$, $R' = H$, $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl, $n_D = 1,5462$.

Beispiel 18

Die Umwandlung der Säure in das Säurechlorid und anschließende Veresterung unter Anwenden des 5-Benzyl-3-furylmethylalkohols - wie im Beispiel 17 beschrieben - wird wiederholt, wobei die (+)-trans-Säure durch weitere Isomere der Säure ersetzt wird und bei bestimmten Versuchen wird 3-Phenoxybenzyl oder 3-Benzylbenzylalkohol oder (+)-Allethrolon oder (+)-Pyrethrolon als der Alkohol angewandt. Man erhält so die folgenden Ester der Formel II.

Verbindung	R_3	R_2	R_1	Konfiguration	F_p^{\oplus}	n_D
P21C	Cl	Cl	H	(+)-trans	61	1,5518
P21D	Cl	Cl	H	(+)-cis	43	1,5485
P21E	Cl	Cl	H	(+)-cis-trans	48,58	1,5445
P21F	Cl	Cl	H	(+)-trans		1,5607
P21G	Cl	Cl	H	(+)-cis		1,5654
P21H	Cl	Cl	H	(+)-cis-trans		1,5694
P21I	Cl	Cl	H	(+)-trans		1,5633
P21J	Cl	Cl	H	(+)-cis		1,5654
P21K	Cl	Cl	H	(+)-cis-trans		1,5701
P21L	Cl	Cl	H	(+)-trans		1,5136
P21M	Cl	Cl	H	(+)-trans		1,5324

Bei den Verbindungen C, D und E ist $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl, bei den Verbindungen F, G und H ist $R = 3$ -Phenoxybenzyl, bei den Verbindungen I, J und K ist $R = 3$ -Benzyl-

benzyl, bei der Verbindung L ist R = (+)-Allethronyl und bei der Verbindung M ist R = (+)-Pyrethronyl.

Die Ausgangssäure wird vermittelt einer Variante der herkömmlichen Chrysantheminsäuresynthese unter Anwenden von Äthyl-diazoacetat hergestellt, wobei in diesem Falle 1,1-Dichlor-4-methyl-1,3-pentadien mit Äthyldiazoacetat in Gegenwart eines Kupferkatalysators umgesetzt wird und das sich ergebende Äthyl-(+)-cis-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat zu der freien Säure hydrolysiert wird.

Die cis- und trans-Isomeren können voneinander vermittelt selektiver Kristallisation aus n-Hexan, in dem das cis-Isomer löslicher ist, getrennt werden. Das isomere Gemisch wird in Hexan bei Raumtemperatur gelöst und auf 0 oder -20°C abgekühlt, wobei ein trans-Isomer ausfällt. Der Niederschlag wird aufgefangen, mit einem kleinen Hexanvolumen bei Raumtemperatur gewaschen und der Rückstand erneut aus Hexan bei 0 oder -20°C umkristallisiert. Man erhält das trans-Isomer als Rückstand. Das cis-Isomer wird aus der Hexanlösung zurückgewonnen.

Beispiel 19

a) 5-Benzyl-3-furylaldehyd

Es wird Chromtrioxid (3,00 g) zu einer gerührten Lösung aus Pyridin (4,75 g) in trockenem Methylenchlorid (75 ml) zugesetzt und das Rühren wird 15 Minuten fortgesetzt. Es wird 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol (0,94 g) zugesetzt und das Gemisch 15 Minuten geführt. Das Gemisch wird filtriert und der Rückstand mit Äther (100 ml) gewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden vereinigt und mit einer 5%igen Natriumhydroxidlösung (3 x 50 ml), 2,5 N Salzsäure (50 ml) und 5%iger Natriumcarbonatlösung (50 ml) gewaschen und getrocknet. (Na₂SO₄). Ausbeute = (0,53 g), Sp = 116°/0,8 mm Hg, n_D = 1,5652.

b) (\pm)- α -Cyano-5-benzyl-3-furylmethylalkohol

Das Aldehyd (1) (0,53 g) wird zu einer Lösung aus Kaliumcyanid (0,3 g) in Wasser (3 ml) zugesetzt und zwecks Erzielen eines Lösens wird Dioxan (5 ml) zugesetzt. Die Lösung wird 10 Minuten bei 15°C gerührt und während dieser Zeitspanne wird 40%ige Schwefelsäure (1 ml) tropfenweise zugesetzt. Das Rühren wird weitere 10 Minuten fortgesetzt. Das Gemisch wird mit Tetrachlorkohlenstoff (50 ml) extrahiert und getrocknet (Na_2SO_4).

Das Einengen führt zu einem Produkt (0,53 g), $n_D = 1,5377$. (Die Struktur wird mittels KMR bestätigt).

c) (\pm)- α -Cyano-5-benzyl-3-furylmethyl-(\pm)-cis-trans-3-(2',2'-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Verbindung P21/N).

Es wird ein Gemisch aus Alkohol (265 mg) - hergestellt wie weiter oben beschrieben - und 80 mg Pyridin in 10 ml trockenem Benzol zu 227 mg eines (\pm)-cis-trans-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäurechlorids in 10 ml trockenem Benzol zugesetzt. Das sich ergebende Gemisch wird über Nacht stehengelassen und sodann an einer Säule neutraler Tonerde chromatographiert. Das Verdampfen des Lösungsmittels führt zu 0,31 g der Verbindung P21/N, $n_D = 1,5428$. (Struktur bestätigt durch KMR).

Beispiel 20a) 3-Phenoxybenzaldehyd

Es wird Chromtrioxid (3,00 g) zu einer gerührten Lösung aus Pyridin (4,75 g) in trockenem Methylenchlorid (75 ml) zugesetzt und das Rühren wird weitere 15 Minuten fortgesetzt. Sodann wird 3-Phenoxybenzylalkohol (1, g) in Methylenchlorid (5 ml) zugesetzt und das Gemisch weitere 15 Minuten lang gerührt, dekantiert und der Rückstand mit Diäthyläther (100 ml) gewaschen. Das Filtrat wird mit 5%iger Natriumhydroxidlösung

(3 x 50 ml), 2,5 NHC1 (50 ml) und 5%iger Natriumcarbonatlösung (50 ml) und über Na_2SO_4 getrocknet. Man erhält 3-Phenoxybenzaldehyd.

Ausbeute (0,80 g), $\text{Sp} = 126^\circ/0,8 \text{ mm Hg}$, $n_D = 1,5984$.

b) (\pm)-(α -Cyano)-3-phenoxybenzylalkohol

3-Phenoxybenzaldehyd (0,8 g) wird zu einer Lösung aus Kaliumcyanid (0,3 g) in Wasser (1 ml) bei 15° zugesetzt. Innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten wird langsam 40%ige Schwefelsäure (1 ml) tropfenweise zugesetzt, das Rühren wird weitere 15 Minuten fortgesetzt. Das Gemisch wird mit Tetrachlorkohlenstoff (40 ml) extrahiert, getrocknet (Na_2SO_4) und eingeeengt. Man erhält 0,64 g (\pm)- α -Cyano-(3-phenoxy)-benzylalkohol. $n_D = 1,5832$ (Struktur bestätigt durch KMR).

c) Dieser oben beschriebene α -Cyanoalkohol (247 mg), Pyridin (79 mg) und (\pm)-cis/trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäurechlorid (227 mg) werden bei 20°C umgesetzt, und zwar in einer Benzollösung (20 ml) 18 Stunden lang. Nach Chromatographie an neutraler Tonerde und Einengen des Lösungsmittels erhält man (\pm)- α -Cyano-3-phenoxybenzyl-(\pm)-cis-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Verbindung P21/P) (260 mg), $n_D = 1,5561$ (Struktur bestätigt durch KMR).

Beispiel 21

a) 3-Benzylbenzaldehyd

Benzylbenzylalkohol (1 g) wird unter Anwenden des im Beispiel 20a beschriebenen Chromtrioxid/Pyridin-Komplexes oxidiert. Man erhält das Aldehyd (0,67 g), $\text{Sp} = 124^\circ/0,2 \text{ mm}$, $n_D^{20} = 1,6010$.

b) (\pm)-(α -Cyano)-3-benzylbenzylalkohol

Der hergestellte Aldehyd (0,67 g) tritt in die im Beispiel 20b) beschriebenen Umsetzungen ein unter Ausbilden des erforderlichen Cyanohydrins (0,41 g), $n_D^{20} = 1,5703$.

(±)-(α-Cyano)-3-benzylbenzyl-(±)-cis-trans-(2,2-dichlorvinyl)-
-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

(Verbindung P21/Q) mit $n_D = 1,5462$ wird aus dem Alkohol aus b) und dem Säurechlorid im Anschluß an das Verfahren gemäß Beispiel 20c) hergestellt.

Beispiel 22

a) 3'-Phenoxybenzyl-3-formyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

3-Phenoxybenzyl-(+)-trans-chrysanthemat (2,0 g) in Methanol (500 g) bei -70°C wird einem Ozonstrom 30 Minuten lang ausgesetzt. Es wird Stickstoff durch die Lösung geführt und Dimethylsulfid (1,5 g) zugesetzt. Man läßt sich auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Das Lösungsmittel wird abgedampft und es wird Aceton (30 ml) und 30%ige Essigsäure (20 ml) zugesetzt. Man läßt die Lösung 30 Minuten bei 80°C stehen. Dieselbe wird in Wasser (200 ml) gegossen und mit Äther (200 ml) extrahiert. Nach Waschen der Natriumcarbonatlösung wird die organische Lösung getrocknet (Na_2SO_4) und eingeeengt. Man erhält das oben genannte Aldehyd. Ausbeute (1,69 g), $n_D^{20} = 1,5558$.

b) Das Verfahren nach Beispiel 15 wird wiederholt unter Anwenden von 3'-Phenoxybenzyl-3-formyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat anstelle von tert.-Butylcaronaldehyd unter Ausbilden der Verbindung P21F (siehe Beispiel 18).

Beispiel 23

Es wird Triphenylphosphin (13 g) in trockenem Benzol (60 ml) gelöst und tropfenweise Methylbromacetat (8,3g) zugesetzt. Die Lösung wird auf 70°C 2 Tagelang erhitzt und sodann abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit Benzol gewaschen und getrocknet unter Erzielen von etwa 16g des (Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoniumbromides. Das Phosphoniumsalz (10 g) wird in Wasser (250 ml) gelöst und tropfenweise 5%iges wässriges Natriumhydroxid unter Rühren zugesetzt, bis die

Lösung gegenüber Lackmus alkalisch wird. Der sich ergebende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Kristallisation aus Äthylacetat/Petroläther führt zu (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von etwa 80%.

(Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoran (3,34 g) in Methylenchlorid (70 ml) wird auf -70°C abgekühlt und Triäthylamin (1,01 g) unter Rühren zugesetzt, sodann wird Chlor (0,77 g) in CCl_4 (11 ml) zugegeben. Das Rühren wird 30 Minuten bei dieser Temperatur fortgesetzt, sowie eine weitere Stunde, während derer das Umsetzungsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt wird. Das Umsetzungsgemisch wird mit Wasser (3 x 50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Man erhält 2,8g chloriniertes Phosphoran/ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{COOMe}$.

Es wird ein Gemisch aus tert.-Butyl-trans-caronaldehyd (aus der Ozonolyse des tert.-Butylesters der (+)-trans-Chrysantheminsäure) (0,7g) und des chlorinierten Phosphorans (1,3 g) in 10 ml trockenem Benzol 1 Stunde am Rückfluß gehalten. Nach Destillation des Benzols wird das erhaltene Produkt unter verringertem Druck destilliert unter Erzielen des tert.-Butyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-carbomethoxyvinyl)-cyclopropyl-carboxylates, $\text{Sp} = 110^{\circ}\text{C}/0,4 \text{ mm}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4749$ (Ausbeute 0,65 g). Diese Verbindung wird als Verbindung P 24A' bezeichnet.

Beispiel 24

Es wird das im Beispiel 23 beschriebene Verfahren wiederholt, wobei an die Stelle des Methylbromacetats Äthylbromacetat oder Propylbromacetat tritt und an die Stelle von Methylbromacetat Äthylbromacetat und das Chlor durch Brom bei der Halogenierung der Phosphoranstufe tritt. Die folgenden Verbindungen der Formel II werden erhalten.

Verbindung	R	R ₂	R ₃	Sp	n _D ²⁰
P 24B'	tert.-Butyl	COOC ₂ H ₅	Cl	110-112°/ 0,4 mm	1,4883
P 24C'	tert.-Butyl	COOn-C ₃ H ₇ Cl		160-180°C/ 0,8 mm	1,4688
P 24D'	tert.-Butyl	COOC ² H ₅	Br	120-124°C/ 0,04 mm	1,4830

Beispiel 25

Es wird ein Gemisch der Verbindung P24A' des Beispiels 23 (320 mg) und Toluol-4-sulfonsäure (50 mg) in trockenem Benzol (10 ml) etwa 2 Stunden am Rückfluß gehalten und sodann abgekühlt. 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-carbomethoxyvinyl)-cyclopropan-carbonsäure wird in der Lösung vermittelt KMR identifiziert. Es werden Pyridin (111 mg, 114 Mikroliter) und Thionylchlorid (132 mg, 80 Mikroliter) zu der Lösung aus Carbonsäure zugesetzt und das Gemisch wird 3 Stunden bei Raumtemperatur belassen. 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-carbomethoxyvinyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorid wird in der Lösung vermittelt KMR identifiziert. Eine Lösung aus 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol (210 mg) und Pyridin (88 mg, 90 Mikroliter) in trockenem Benzol (5ml) wird zugesetzt und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Lösung wird sodann durch eine Säule neutraler Tonerde geführt und mit Benzol eluiert. Man erhält 200 mg des 5-Benzyl-3-furylmethylesters der 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-carbomethoxyvinyl)-cyclopropan-carbonsäure, n_D²⁰ = 1,5398. Diese Verbindung wird als Verbindung P24A bezeichnet.

Beispiel 26

Das Verfahren nach Beispiel 25 wird wiederholt, unter Anwenden der Verbindungen P24B', P24C' und P24D' des Beispiels 24. Es werden die folgenden Verbindungen der Formel II erhalten.

Verbindung	R ₂	R ₃	n _D ²⁰
P 24B	COOC ₂ H ₅	Cl	1,5404
P24C	COOn-C ₃ H ₇	Cl	1,5332
P 24D	COOC ₂ H ₅	Br	1,5366

Die obigen drei Verbindungen stellen Verbindungen der Formel II dar, wobei R 5-Benzyl-3-furylmethyl ist.

Die folgenden Zusammensetzungen dienen der Erläuterung, wie die erfindungsgemäßen insektiziden Verbindungen bei Insekten oder dort angewandt werden können, wo ein Insektenangriff zu befürchten ist.

Zusammensetzung 1

Flüssigkeitsspray auf Ölgrundlage für Hausinsekten

aktive Verbindung	0,015% Gew./Vol.
25% Pyrethrumextrakt	0,25 %
Piperonylbutoxid	0,5 %
Antioxidanz	0,1 %
geruchloses Leichtöl-Lösungsmittel, z.B. Xylol, aufgefüllt auf	100 Volumina

Zusammensetzung 2

Flüssigkeitsspray-Konzentrat auf Wassergrundlage zur Mücken-eindämmung

aktive Verbindung	0,25% Gew./Vol.
Piperonylbutoxid	1,0 %
nichtionisches Emulgiermittel	0,25%
Antioxidanz	0,1 %
Wasser, aufgefüllt auf	100 Volumina

Dieses Konzentrat sollte auf 1:80 Vol./Vol. mit Wasser vor dem Sprühen verdünnt werden.

Zusammensetzung 3

Aerosol

aktive Verbindung	0,05% Gew./Gew.
25% Pyrethrum-Extrakt	0,8 %
Piperonylbutoxid	1,5 %
309881/1196	

geruchloses Erdöldestillat (Sp = 200-265°)	17,338%
Treibmittel, z.B. ein Gemisch aus gleichen Mengen Trichlormonofluormethan und Dichlordifluormethan	80,0%
Parfum	0,2%
Antioxidanz	0,1%

Zusammensetzung 4Mückenöl

aktive Verbindung	0,25% Gew./Gew.
Tabu-Puder (auch bekannt als Pyrethrum-Mark)	30,0%
Füllmittel, z.B. Holzmehl, pulverisierte Blätter oder Nußschalen	68,75%
Brilliant-Grün	0,5%
p-Nitrophenol	0,5%

Zusammensetzung 5Emulgierbares Konzentrat

aktive Verbindung	1,5% Gew./Gew.
nichtionisches Emulgiermittel	25,0%
Xylol	73,4%
Antioxidanz	0,1%

Dieses Konzentrat sollte vor der Anwendung auf einen Wert von 30 ml zu 4 1/2 Liter Wasser verdünnt werden.

Zusammensetzung 6Herkömmlicher Puder für Haushalt, Garten, Lebensmittel-oder Getreideaufbewahrung

aktive Verbindung	0,05% Gew./Gew.
Tropital (das synergistische Piperonyl-bis-2-{2'-n-butoxyäthoxy}äthylacetal)	0,25%
Antioxidanz, z.B. Butylhydroxytoluol oder Butylhydroxyanisol	0,03%
Füllmittel	99,67%

Die insektizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Ester wurde gegen Hausfliegen und Senfkäfer unter Anwenden der folgenden Arbeitsweisen überprüft:

Hausfliegen (*Musca domestica*)

Es werden weibliche Fliegen am Brustkorb mit einem 1 Mikroliter Tropfen des Insektizids, das in Aceton gelöst wird, behandelt. Zwei Gruppen von 15 Fliegen werden jeweils pro Dosisrate benutzt und es werden 6 Dosisraten pro Verbindung angewandt, wie sie zum Test vorgesehen sind. Nach der Behandlung werden die Fliegen bei einer Temperatur von $20^{\circ}\text{C} + 1^{\circ}$ gehalten und die Todesrate wird nach 24 und 48 Stunden nach der Behandlung geprüft. Die LD_{50} Werte werden pro Fliege in Mikrogramm berechnet und die Toxizitäten werden anhand der umgekehrt proportionalen Werte der LD_{50} berechnet. (Siehe Sawicki et al, Bulletin of the World Health Organisation, 35, 893, (1966) und Sawicki et al. Entomologia and Exp. Appl. 10, 253 (1967)).

Senfkäfer (*Phaedon cochleariae* Fab)

Acetonlösungen der Testverbindung werden ventral bei erwachsenen Senfkäfern unter Anwenden einer Vorrichtung zum Verabreichen von Mikrotropfen appliziert. Die behandelten Insekten werden 48 Stunden gehalten und nach dieser Zeitspanne wird die Todesrate geprüft. Es werden zwei Gruppen von 40 bis 50 Senfkäfern pro Dosisrate benutzt und es werden für jede Verbindung 3 bis 4 Dosisraten angewandt. Es wurden wiederum die LD_{50} Werte berechnet, sowie die relativen Toxizitäten anhand der umgekehrt proportionalen Werte der LD_{50} (siehe Elliott et al, J. Sci. Food Agric. 20, 561, (1969)).

Die relativen Toxizitäten werden vermittelt Vergleich mit 5-Benzyl-3-furylmethyl-(+)-trans-chrysanthemat berechnet, der einer der wesentlich toxischen Chrysanthematester für Hausfliegen und Senfkäfer ist, dessen Toxizität etwa das

24-Fache derjenigen des Allethrins bei Hausfliegen und das 65-Fache des Allethrins bei Senfkäfern beträgt.

Es werden die folgenden relativen Toxizitäten erhalten:

<u>Relative Toxizität</u>		
Verbindung	Hausfliege	Senfkäfer
5-Benzyl-3-furylmethyl	1000	1000
(+)-trans-Chrysanthemat		
Pyrethrin I	12	1600
Bioallethrin	60	20
A	1700	2000
B	630	890
C	270	420
E	470	670
F	21	-
G	18	-
H	< 7	10
I	< 7	< 10
K	1300	1600
Q	60	69
R	30	300
S	120	170
T	240	300
P 19A	91	100
P 19B	67	320
P 19C	24	40
P 19D	290	440
P 19E	290	500
P 19F	130	360
P 19G	300	500
P19 H	20	50
P 21A	2500	2700
P 21B	1100	1900

Verbindung	Hausfliegen	Senfkäfer
P 21C	1000	2200
P 21D	1200	1700
P 21E	700	1800
P 21F	400	790
P 21G	680	780
P 21H	660	740
P 21I	170	420
P 21J	360	350
P 21K	340	350
P 21L	72	73
P 21M	19	370
P 21N	100	2000
P 21P	1300 wenigst.	5000
P 24A	82	310
P 24B	150	310
P 24C	23	120
P 24D	450	290

Die Toxizität bei Säugetieren bestimmter erfindungsgemäßer Ester wird bei Ratten mit den folgenden Ergebnissen bestimmt:

<u>Verbindung</u>	LD ₅₀ (mg/kg) bei Ratten	
	oral	intravenös
Pyrethrin I	260-420	2-5
5-Benzyl-3-furylmethyl-		
(+)-trans-chrysanthemat	> 8000	340
A	800-1000	120
P21E	40	5
P21C	> 400	26-33

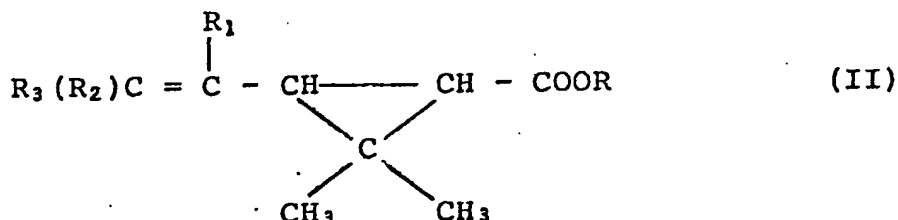
Die synergistische Wirksamkeit bestimmter Ester gemäß der Erfindung wird in Tests bestimmt, bei denen die LD₅₀ des Insektizids in µg pro weiblicher Fliege vermittels des oben

beschriebenen Verfahrens an nicht behandelten Fliegen und an Fliegen bestimmt wird, die mit 2 µg/Fliege des synergistischen Präparates Sesamex (2-(3,4-Methylenedioxyphenoxy)-3,6,9-trioxaundecan) vorbehandelt worden sind. Es werden die folgenden Ergebnisse erhalten:

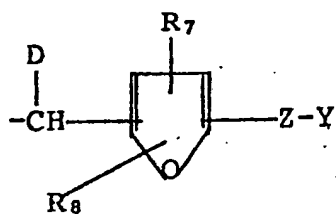
Aktive Verbindung	nur aktive Verbindung	LD ₅₀	
		aktive Verbindung + synergistisches Präparat	angenäherter synergistischer Faktor
5-Benzyl-3-furylmethyl-(+)-trans-chrysanthemat	0,0054	0,00057	9,4
5-Benzyl-3-furylmethyl-(±)-cis-trans-chrysanthemat	0,010	0,00079	13
P 21C	0,0065	0,00033	19
P 21D	0,0058	0,00046	12
P 21F	0,013	0,00033	39
P 21G	0,0083	0,00037	22
A{(+)-trans-(3-cis-but-1-enyl)-isomer}	0,0042	0,00033	13
A{(+)-cis-(3-cis-but-1-enyl)-isomer}	0,0074	0,0012	6

Patentansprüche

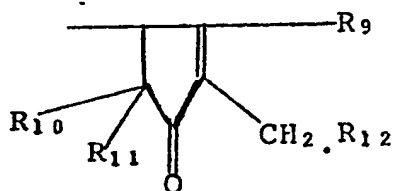
1. Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe die allgemeine Formel



aufweist, in der R_1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R_2 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom oder Alkylgruppe, R_3 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, Alkylgruppe (die unterschiedlich gegenüber R_2 dann ist, wenn R_2 eine Alkylgruppe darstellt) oder Carboalkoxygruppe ist, die wenigstens zwei Kohlenstoffatome in dem Alkoxyrest aufweist wenn R_2 eine Methylgruppe oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem dieselben verknüpft sind, einen Cycloalkylenring darstellt, der wenigstens eine endocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist; unter der Voraussetzung, daß (a) R_2 und R_3 jeweils lediglich ein Wasserstoffatom sind, wenn R_1 eine Methylgruppe ist und (b) R_3 wenigstens zwei Kohlenstoffatome aufweist, wenn R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom sind; und R ist (a) ein Wasserstoffatom (oder ein Salz oder Säurehalogenidderivat der Säure) oder eine Alkylgruppe ist, oder (b) eine Gruppe der Formel

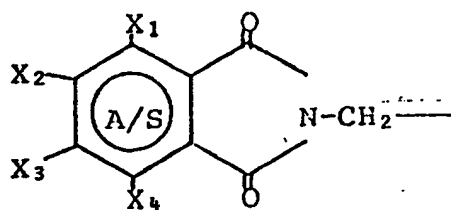


(III)



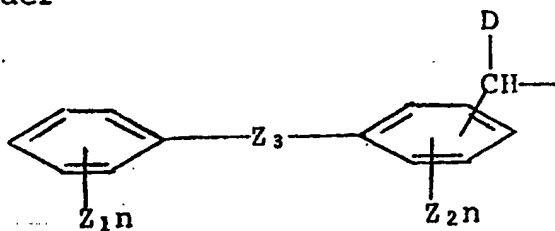
(IV)

oder



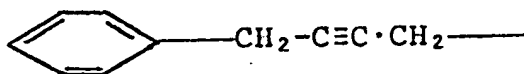
(V)

oder



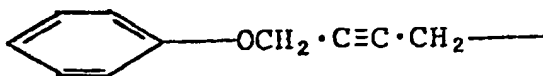
(VI)

oder



(VIA)

oder



(VIB)

ist, wobei Z darstellt -O-, -S-, -CH oder -CO-, Y darstellt ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder eine Aryl- oder Furylgruppe, die in dem Ring nicht substituiert oder durch eine oder mehrere Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- oder Halogengruppen substituiert ist, R_7 und R_8 , die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe sind, R_9 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R_{10} und R_{11} , die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe sind, R_{12} ein organischer Rest mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ungesättigtheit in einer -Stellung gegenüber der CH-Gruppe, mit der R_{12} verknüpft ist, aufweist, das A/S ein aromatischer Ring oder ein Dihydro- oder Tetrahydroanaloges desselben ist, x_1 , x_2 , x_3 und x_4 , die gleich oder unterschiedlich sein können, sind jeweils ein Wasserstoffatom, Chloratom oder eine Methylgruppe, Z_3 ist -CH₂- oder -O- oder -S- oder -CO-, D ist H, CN oder -C≡CH, Z_1 und Z_2 , die gleich oder unterschiedlich sein können, sind jeweils ein Chloratom oder eine Methylgruppe und $n = 0, 1$ oder 2 , unter der Voraussetzung, daß R kein Wasserstoffatom (oder ein Säurechloridderivat der Säure) oder eine Äthyl- oder Allethronylgruppe ist, wenn R_1 Wasserstoff ist, R_2 und R_3 jeweils Chlor darstellen und die Verbindung racemisch ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_2 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom oder Alkylgruppe, R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem dieselben verknüpft sind, einen Cycloalkylenring darstellen, der wenigstens eine endocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist.

- 52 -

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_2 ein Wasserstoffatom und R_3 eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen.

4. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom und R_3 eine Äthylgruppe darstellen.

5. Verbindung nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 ein Halogenatom und R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom darstellen.

6. Verbindung nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 ein Wasserstoffatom, R_2 eine Alkylgruppe und R_3 eine Alkylgruppe darstellen, die von R_2 unterschiedlich ist.

7. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_2 eine Carboalkoxygruppe darstellt (die wenigstens 2 Kohlenstoffatome in dem Alkoxyrest enthält, wenn R_3 Methylgruppe darstellt), R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe und R_1 ein Wasserstoffatom darstellen.

8. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_2 und R_3 , die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils Chlor oder Brom darstellen und R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.

9. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_2 eine Carboalkoxygruppe, R_3 Chlor oder Brom und R_1 ein Wasserstoffatom darstellen.

- 53 -

10. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß wenigstens ein R_2 und R_3 ein Halogenatom und R ein Wasserstoffatom darstellen.

11. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß R (a) eine 3-Furylmethylgruppe der Formel III darstellt, wobei R_7 und R_8 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, Z CH_2 , O oder CO und Y eine Phenylgruppe darstellen, die in dem Ring nicht substituiert oder substituiert ist durch eine Methyl-, Methoxy- oder Chlorgruppe oder (b) eine Cyclopentenoneylgruppe der Formel IV oder eine Phthalimidomethylgruppe der Formel V oder (c) eine substituierte Benzylgruppe der Formel VI darstellt, wobei Z_1 und Z_2 jeweils ein Wasserstoffatom und Z_3 O oder CH_2 darstellen.

12. Verbindung nach Anspruch 11, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß R 5-Benzyl-3-furylmethyl, Allethronyl, Pyrethronyl oder Tetrahydrophthalimidomethyl, 3-Benzylbenzyl oder 3-Phenoxybenzyl, α -Cyano-3-phenoxybenzyl, α -Cyano-3-benzylbenzyl oder α -Cyano-5-benzyl-3-furylmethyl ist.

13. Verbindung nach Anspruch 11, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß R Methyl, Äthyl oder tert.-Butyl ist.

14. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß R ein Wasserstoffatom oder ein Säurechlorid oder ein Salz der Säure darstellt.

15. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der 3-Substituent an dem Cyclopropanring in der trans-Konfiguration zu dem Cyclopropanring vorliegt.

16. 5-Benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropancarboxylat; 5-Benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlorvinyl)-cyclopropancarboxylat; 5-Benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat; 5-Benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)cyclopropancarboxylat; 3-Phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropancarboxylat; α -Cyano-5-benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat oder α -Cyano-3-phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat.

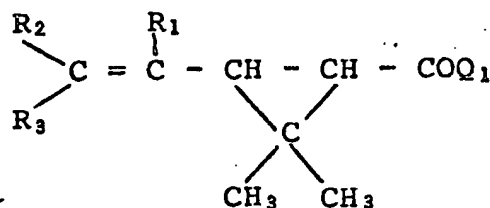
17. 2,2-Dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropancarbonsäure; 2,2-Dimethyl-3-(2-chlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure; oder 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-cyclopropancarbonsäure, und Säurechloride und Alkalimetallsalze derselben.

18. Verbindung nach Ansprüchen 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe in Form eines (+)-trans-Isomer, (+)-trans-Isomer, eines (+)-cis-Isomer, oder eines (+)-cis-trans-Isomer vorliegt.

19. (+)-cis-{1R,3S}-2,2-Dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropancarbonsäure oder 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure in Form eines (+)-trans-{1R,3R} oder (+)-cis-{1R,3S}-Isomer.

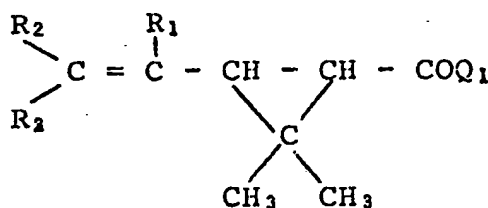
20. Verfahren zum Herstellen eines Cyclopropanderivates, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung gemäß Anspruch 1 durch ein Verfahren hergestellt wird, bei dem eine Cyclopropancarbonsäure oder veresterbares Derivat

derselben der Formel:

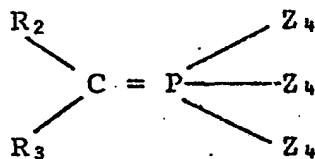


mit einem Alkohol oder veresterbarem Derivat desselben der Formel RQ zur Umsetzung gebracht wird, wobei R₁, R₂, R₃ und R die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, und Q₁ und Q funktionelle Gruppen darstellen, die unter Ausbilden einer Esterverknüpfung sich miteinander umsetzen.

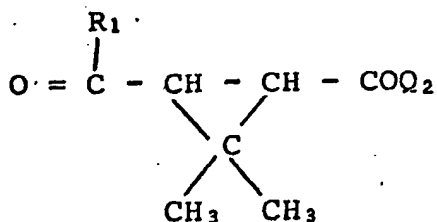
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das veresterbare Derivat der Formel



hergestellt wird durch Umsetzen eines Phosphorans der Formel:

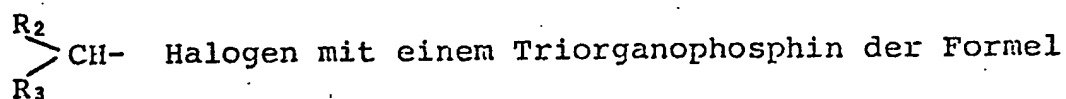


mit einer Carbonylverbindung der Formel:



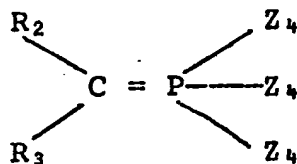
wobei R_1 , R_2 und R_3 die im Anspruch 1 definierte Bedeutung besitzt, Z_4 einen organischen Rest darstellt, der ein beständiges Triorganophosphoroxid bildet und Q_2 eine Alkoxygruppe darstellt, wobei gegebenenfalls der sich ergebende Alkylester in ein anderes veresterbares Derivat umgewandelt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphoran X durch Umsetzen eines substituierten Methylhalogenids der Formel

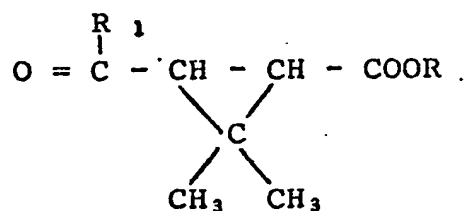


PZ_3 hergestellt wird, und gegebenenfalls das erhaltene quaternäre Phosphoniumhalogenid mit einer Base umgesetzt wird, zwecks Durchführen der Dehydrohalogenierung.

23. Verfahren zum Herstellen eines Cyclopropanderivates, dadurch gekennzeichnet, daß eine im Anspruch 1 definierte Verbindung hergestellt wird durch Umsetzen eines Phosphorans der Formel X mit einem Cyclopropanderivat der Formel XI:



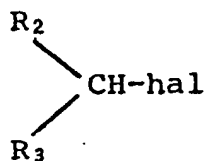
X



XI

wobei R, R₁, R₂ und R₃ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und Z₄ ein organischer Rest ist, der ein beständiges Triorganophosphoroxid bildet.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphoran hergestellt wird durch Umsetzen eines substituierten Methylhalogenides der Formel:



mit einem Triorganophosphin der Formel PZ₃ und gegebenenfalls Umsetzen des sich ergebenden quaternären Phosphoniumhalogenides mit einer Base zwecks Durchführen der Dehydrohalogenierung.

25. Insektizide Masse, die eine aktive Verbindung zusammen mit einem Verdünnungsmittel oder Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Verbindung die Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 - 19 darstellt, wobei R eine Gruppe der Formel III, IV, V, VI, VIA oder VIB, wie im Anspruch 1 definiert, ist.

26. Masse nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe einen Pyrethrumsynergisten enthält.

27. Masse nach Ansprüchen 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe Pyrethrin oder eine Komponente desselben oder ein anderes synthetisches Pyrethroid enthält.

28. Anwenden eines synthetischen Pyrethroid als Insektizid, dadurch gekennzeichnet, daß das Pyrethroid ein solches gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 - 19 ist, wobei R eine Gruppe der Formel III, IV, V, VI, VIA oder VIB darstellt.

29. Verfahren zur Eindämmung von Insekten durch Anwenden eines synthetischen Pyrethroids bei einem Insekt oder dem Insektenbefall ausgesetzten Umwelt, dadurch gekennzeichnet, daß das Pyrethroid ein solches gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 darstellt, wobei R eine Gruppe der Formel III, IV, V, VI, VIA oder VIB darstellt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.